Stufenweiser, gezielter Aufbau von Phospha-s-triazinen

Joachim Ebeling

1960

Stufenweiser, gezielter Aufbau von Phospha-s-triazinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Joachim Ebeling

aus

München

1968

UNIV.
LEIDEN
BBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

2. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7. 1968

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1966 bis April 1968 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

danke ich für seine Förderung und großzügige Unterstützung.

Besonders herzlich danke ich

Herrn Dr.rer.nat. Alfred Schmidpeter

für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und sein großes persönliches Wohlwollen.

Inhaltsübersicht

		Seite
A	Einführung und Problemstellung	1
B	Beschreibung der Ergebnisse	5
1	Synthesewege zum Aufbau des Cyclophosphazengerüstes	5
2	Cyclisierungskomponenten mit PNP-Gerüst	6
2.1	Möglichkeiten zum Aufbau des Diphosphornitrid-Systems	6
2.2	Das Tetraphenyl-diphosphornitrid-System	7
2.3	Methyl-diphosphornitrid-Systeme	8
2.3.1	Dithio-imidodiphosphinsäuren	8
2.3.2	Salze	11
2.3.3	Chelate	12
2.3.4	Methylester	14
2.3.5	Imidodiphosphinyl-trihalogenide	15
2.3.6	Imidodiphosphinsäuren	16
2.3.7	Amino-diphosphazene	17
2.4	Zusammenstellung der Eigenschaften und Spektren; Strukturbelege	18
2.4.1	Eigenschaften	19
2.4.2	Infrarotspektren	20
2.4.3	^{1}H-NMR-Spektren	22
2.4.4	^{31}P-NMR-Spektren	23
3	Cyclisierungskomponenten mit PNC-Gerüst	27
3.1	Einfache Synthese der Thiophosphinyl-guanidine (-amidine)	27
3.2	N.N-Dimethyl-P.P-diphenyl-guanyl-phosphazen	28
4	Diphosphatriazine nach Syntheseweg a	30
4.1	Basische Kondensation	30
4.2	Thermische Kondensation	32
5	Diphosphatriazine nach Syntheseweg b	34
6	Syntheseweg c	35
7	Diphosphatriazine nach Syntheseweg d	36

Seite

8 Eigenschaften der Diphosphatriazine 37

8.1 Physikalische Eigenschaften 37

8.2 Spektren und Strukturbelege 39

8.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren 39

8.2.2 ^{31}P-NMR-Spektren 44

8.2.3 Infrarotspektren 47

9 Reaktionen der Diphosphatriazine 51

9.1 Einleitung 51

9.2 Protonierung 51

9.3 Methylierung 53

9.3.1 ^{1}H-NMR-Spektren 54

9.3.2 ^{31}P-NMR-Spektren 55

9.3.3 Infrarotspektren 56

9.4 Nucleophiler Angriff 56

9.4.1 Hydrolyse 59

9.4.2 Alkoholyse 59

9.4.3 Reaktion mit Chlorwasserstoff 60

9.5 Reaktionen an der Aminogruppe des 6-Amino-diphosphatriazins 61

10 Monophosphatriazin nach Syntheseweg b 62

11 Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene nach Syntheseweg e . . . 63

11.1 Phosphonite 64

11.2 Umsetzung des Tetraphenyl-amino-diphosphazens mit Phosphoniten . . 65

11.3 Diskussion der NH ⟶ PH-Tautomerisierung 67

11.4 Spektren 69

11.5 Reaktionen 71

11.5.1 Protonierung 71

11.5.2 Methylierung 71

12 Wasserstoffsubstituierte Phosphatriazine nach Syntheseweg e 73

Seite

C Experimenteller Teil 77

1 Analysen und Spektren 78

2 Ausgangsverbindungen 78

3 Cyclisierungskomponenten mit PNP-Gerüst 79

3.1 Das Tetramethyl-diphosphornitrid-System 79

3.1.1 Darstellung von $N(Me_2PS)_2H$ 79

Versuch 1: Darstellung von Me_2PSNH_2 79

Versuch 2: Basische Kondensation von Me_2PSBr und Me_2PSNH_2 . . . 79

Versuch 3: Thermische Kondensation von Me_2PSNH_2 80

3.1.2 Salze 80

Versuch 4: Darstellung des Natriumsalzes 80

Versuch 5: Darstellung des Ammoniumsalzes 81

3.1.3 Chelate 81

Versuch 6: Darstellung des Hg-Chelats 81

Versuch 7: Darstellung des Ni-Chelats 81

Versuch 8: Anlagerung von Pyridin an das Ni-Chelat 82

3.1.4 Methylester 82

Versuch 9: Darstellung des Monomethylesters 82

Versuch 10: Umsetzung des Monomethylesters mit Methyljodid . . . 83

Versuch 11: Umsetzung des Na-Salzes mit Methyljodid 83

Versuch 12: Isolierung des $N(Me_2PSMe)_2^+$ als Tetraphenyloborat . . . 83

3.1.5 Halogenide 84

Versuch 13: Darstellung von $N(Me_2PCl)_2Cl$ 84

Versuch 14: Darstellung von $N(Me_2PBr)_2Br$ 84

3.1.6 Kalium-imidodiphosphinat 84

Versuch 15: Reaktion von $N(Me_2PCl)_2Cl$ mit K_2CO_3 84

3.1.7 Amino-diphosphazen 85

Versuch 16: Darstellung von $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ 85

Versuch 17: Überführung des $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ in das Tetraphenyloborat 85

Versuch 18: Freisetzen des $N(Me_2PNH)_2H$ 85

Seite

3.2 Das P.P-Diphenyl-P'.P'-dimethyl-diphosphornitrid-System 86

3.2.1 Darstellung von $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ 86

Versuch 19: Basische Kondensation von Me_2PSBr mit Ph_2PSNH_2 . . . 86

Versuch 20: Umsetzung von $Ph_2P(S)NHMe_2PO$ mit Diazomethan . . . 86

3.2.2 Salzbildung 87

Versuch 21: Darstellung des Natriumsalzes 87

3.2.3 Chelate 87

Versuch 22: Darstellung des Hg-Chelats 87

Versuch 23: Darstellung des Ni-Chelats 87

3.2.4 Methylester 88

Versuch 24: Darstellung der Monomethylester 88

Versuch 25: Umsetzung der Monomethylester mit Methyljodid 88

Versuch 26: Umsetzung des Natriumsalzes mit Methyljodid 89

3.2.5 Darstellung von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ 89

Versuch 27: Chlorierung von $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ 89

3.2.6 Imidodiphosphinsäure 89

Versuch 28: Reaktion von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ mit K_2CO_3 89

Versuch 29: Hydrolyse von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ 90

3.2.7 Amino-diphosphazen 90

Versuch 30: Darstellung von $[Ph_2P(NH_2)NMe_2PNH_2]Cl$ 90

Versuch 31: Freisetzung des Amino-diphosphazens 90

4. Cyclisierungskomponenten mit PNC-Gerüst 91

4.1 Synthese der Thiophosphinyl-amidine (-guanidine) 91

Versuch 32: Darstellung von $Me_2NC(NH_2)NPh_2PS$ 91

Versuch 33: Darstellung von $C(NH_2)_2NPh_2PS$ 91

Versuch 34: Darstellung von $MeC(NH_2)NPh_2PS$ 91

4.2 Methylierung 92

Versuch 35: Umsetzung von $MeC(NH_2)NPh_2PS$ mit Methyljodid 92

Seite

4.3 Guanylphosphazen 92

Versuch 36: Darstellung von $[Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH_2]Br$ 92

Versuch 37: Freisetzung des Guanylphosphazens 93

5. Diphosphatriazine nach Syntheseweg a 93

5.1 Basische Kondensation von Imidodiphosphinyl-trichlorid mit Amidinen (Guanidinen) 93

Versuch 38: Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$ 93

Versuch 39: Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2N$ 94

Versuch 40: Darstellung von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ 94

Versuch 41: Darstellung von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$ 94

Versuch 42: Darstellung von $PhCH_2C(NMe_2P)_2N$ 95

Versuch 43: Darstellung von $Me_2NC(NMe_2P)_2N$ 95

Versuch 44: Umsetzung von $N(Ph_2PCl)_2Cl$ mit Acetamidin 95

5.2 Thermische Kondensation von Imidodiphosphinyl-trichlorid mit Amidinium-chloriden 96

Versuch 45: Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ 96

Versuch 46: Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$ 96

Versuch 47: Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ und $PhC(NPh_2P)_2N$ . . 97

Versuch 48: Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2NHCl$ 97

Versuch 49: Darstellung von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'.P'-dimethyl diphosphatriazinium-chlorid 97

5.3 Freisetzen der Diphosphatriazine 98

Versuch 50: Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2N$ 98

Versuch 51: Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$ 98

Versuch 52: Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2N$ 98

Versuch 53: Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2N$ 98

Versuch 54: Darstellung von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'.P'-dimethyl-diphosphatriazin 98

Versuch 55: Freisetzen von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit Alkoholat 99

6. Diphosphatriazine nach Syntheseweg b 99

6.1 Thermische Kondensation von Amino-diphosphazen mit $HC(NPh)_2H$ . . . 99

Versuch 56: Darstellung von $HC(NPh_2P)_2N$ 99

Seite

Versuch 57: Darstellung von $HC(NMe_2P)_2N$ 99

7. Syntheseweg c 100

Versuch 58: Umsetzung von $N(Ph_2PNH_2)_2Cl$ mit Nitrilen 100

8. Diphosphatriazine nach Syntheseweg d 100

Versuch 59: Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit Bromcyan 100

Versuch 60: Umlagerung des $NH_2(Ph_2PN)_2CN$ zum $H_2NC(NPh_2P)_2N$ . . 100

9. Reaktionen der Diphosphatriazine 101

9.1 Thermische Stabilität 101

Versuch 61: Thermolyse von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$ 101

9.2 Salzbildung 101

Versuch 62: Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ 101

Versuch 63: Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ 101

Versuch 64: Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2NHCl$ 102

Versuch 65: Darstellung von $HC(NPh_2P)_2NHClO_4$ 102

Versuch 66: Darstellung von $Me_2NC(NPh_2P)_2NHClO_4$ 102

Versuch 67: Darstellung von $Me_2NC(NMe_2P)_2NHClO_4$ 102

Versuch 68: Überführung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ in das Tetraphenyloborat 102

9.3 Methylierung 103

9.3.1 Methylierung mit Methyljodid 103

Versuch 69: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit MeJ 103

Versuch 70: Reaktion von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$ mit MeJ 103

Versuch 71: Reaktion von $HC(NMe_2P)_2N$ mit MeJ 103

Versuch 72: Reaktion von $MeC(NMe_2P)_2N$ mit MeJ 103

9.3.2 Methylierung mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat 104

Versuch 73: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6 104

Versuch 74: Reaktion von $PhC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6 104

Versuch 75: Reaktion von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6 104

Versuch 76: Reaktion von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6 104

Seite

9.4 Nucleophiler Angriff am Diphosphatriazin 105

Versuch 77: Reaktion der Diphosphatriazine mit Wasser 105

Versuch 78: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit NaOMe 105

9.5 Nucleophiler Angriff am protonierten Diphosphatriazin 105

9.5.1 Deprotonierung 105

Versuch 79: Reaktion der Diphosphatriazinium-chloride mit Diazomethan 105

Versuch 80: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ 105

9.5.2 Hydrolyse 106

Versuch 81: Hydrolyse von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ 106

Versuch 82: Hydrolyse von $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$ 106

Versuch 83: Hydrolyse von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit wäßriger HCl 106

Versuch 84: Hydrolyse von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit wäßriger HCl 107

Versuch 85: Hydrolyse von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ 107

Versuch 86: Hydrolyse von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'. P'-dimethyl diphosphatriazinium-chlorid 107

9.5.3 Alkoholyse 107

Versuch 87: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ mit Methanol 107

Versuch 88: Alkoholyse in Gegenwart von Hexachloroantimonat . . . 108

Versuch 89: Alkoholyse in Gegenwart von Tetraphenyloborat 108

Versuch 90: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ mit Äthanol 108

9.5.4 Reaktion mit Chlorwasserstoff 109

Versuch 91: Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit HCl 109

Versuch 92: Reaktion von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit HCl 109

Versuch 93: Reaktion von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ mit Dimethylamin 109

Versuch 94: Hydrolyse von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ 110

Versuch 95: Hydrolyse von $[C(NH_2)_2(NPh_2P)_2Cl]Cl$ 110

9.6 Reaktionen an der Aminogruppe von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ 110

Versuch 96: Reaktion mit Arylsulfochloriden 110

Versuch 97: Reaktion mit Benzaldehyd 111

Versuch 98: Reaktion mit Formaldehyd 111

Seite

10 Monophosphatriazin nach Syntheseweg b 111

Versuch 99: Darstellung von 4-Dimethylamino-2-diphenyl-phosphatriazin 111

11 Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene nach Syntheseweg e . . . 111

Versuch 100: Darstellung von $MePH(NPh_2P)_2N$ 111

Versuch 101: Darstellung von $EtPH(NPh_2P)_2N$ 112

Versuch 102: Darstellung von $PhOPH(NPh_2P)_2N$ 112

Versuch 103: Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $Me_2NP(OPh)_2$ 112

Versuch 104: Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $P(NMe_2)_3$ 112

Versuch 105: Reaktion von Tosylamin mit $P(OPh)_3$ 113

12 Reaktionen der wasserstoffsubstituierten Cyclotriphosphazene 113

12.1 Protonierung 113

Versuch 106: Reaktion von $MePH(NPh_2P)_2N$ mit HCl 113

12.2 Methylierung 113

Versuch 107: Reaktion von $MePH(NPh_2P)_2N$ mit Methyljodid 113

13 Wasserstoffsubstituierte Phosphatriazine nach Syntheseweg e 114

Versuch 108: Umsetzung von $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ mit Phosphoniten . 114

Versuch 109: Darstellung von $MePH(NCNH_2)_2N$ 114

Versuch 110: Darstellung von 6-Amino-4-dimethylamino-2-methyl-2-hydrophosphatriazin 115

D Zusammenfassung 117

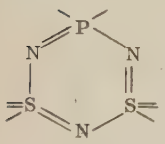
E Literaturverzeichnis 125

A. Einführung und Problemstellung

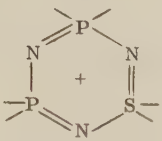
Verwendete Abkürzungen:

Ph = Phenyl, Me = Methyl, Et = Äthyl, t.-Bu = tertiär Butyl

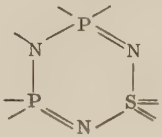
Als Phosphazen-Heterocyclen sind Ringverbindungen zu verstehen, die außer einer Phosphazengruppierung auch andere Ringelemente enthalten. Sie sind erst seit wenigen Jahren bekannt, gewinnen aber ein rasch wachsendes Interesse. Ein Überblick der bisher dargestellten Phosphazen-Heterocyclen mit ausschließlich anorganischen Ringgliedern läßt die Vielfalt der Variationsmöglichkeiten erkennen:



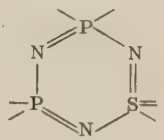
1)



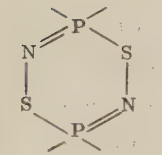
2)



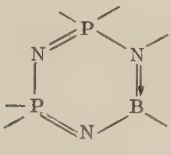
3)



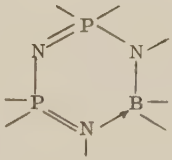
3)



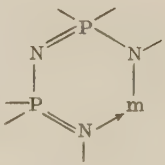
4)



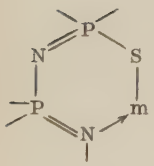
5)



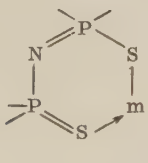
6)



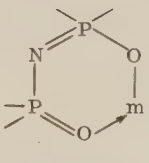
6)



7)



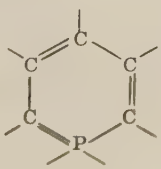
8)

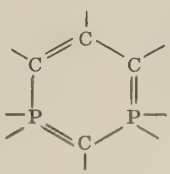


9,10)

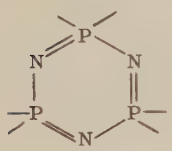
m = Metalläquivalent

Als Ringbausteine treten darin die Strukturelemente des Sulfanurchlorids, Sulfimids, Schwefelnitrids und Borazols auf. Eine andere, ebenfalls erst in der jüngsten Vergangenheit erschlossene Gruppe von Phosphorheterocyclen sind die Phospha- [11] und Diphosphabenzole [12].

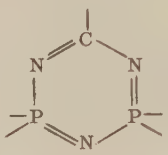




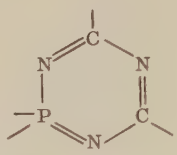
Gewissermaßen zwischen diesen Extremen der anorganischen Hetero-cyclophosphazene und der den organischen Heterocyclen zugerechneten Phosphabenzole stehen Verbindungen, die aus diesen durch einen formalen Ersatz von Kohlenstoff- durch Stickstoffglieder oder aus einem Cyclotriphosphazen durch formalen Ersatz von Phosphor- durch Kohlenstoffringglieder hervorgehen. Sie bilden einen Übergang von den Cyclophosphazenen zu den s-Triazinen:



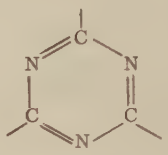
Cyclotriphosphazen



Diphosphatriazin



Monophosphatriazin

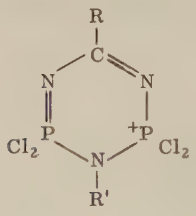


s-Triazin

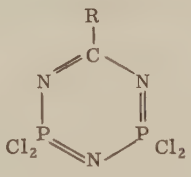
Sie sind als Abkömmlinge des 1.3.5-Triazins zu betrachten und werden dementsprechend 2.4-Diphospha-1.3.5-triazine und 2-Phospha-1.3.5-triazine - im folgenden kurz Diphospha- und Monophosphatriazine - genannt. Das Ringgerüst der Cyclophosphazene und s-Triazine ist chemisch und thermisch von vergleichbarer Stabilität. In beiden Fällen tragen π-Bindungen zur Festigung des Gerüstes bei. Inwieweit dabei auch die (p→d)π-Bindungen des Cyclophosphazens ein cyclisch delokalisiertes π-System auszubilden vermögen, ist Thema anhaltender Diskussionen [13,14,15]. Die Phosphatriazine erschienen uns als interessante Studienobjekte im Hinblick auf diese Bindungsverhältnisse.

Wege zu ihrem gezielten Aufbau zu finden, ihre Eigenschaften und Reaktionen zu untersuchen war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

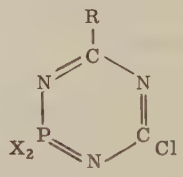
Erste Vertreter von Diphosphatriazinen waren das Ergebnis einer vorangegangenen Arbeit, Monophosphatriazine wurden etwa gleichzeitig mit unseren auch von anderer Seite beschrieben:



6)

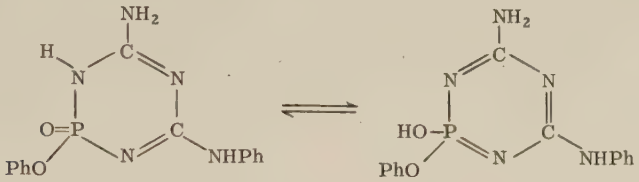


6)

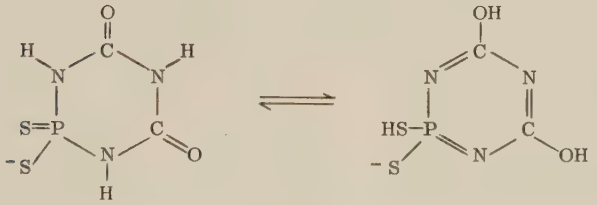


16)

Einige zum Teil schon länger bekannte Ringverbindungen lassen sich nur in ihrer tautomeren Form als Phosphatriazine verstehen:



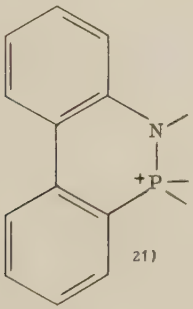
17,18)



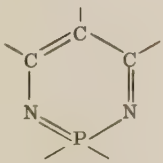
19)

20)

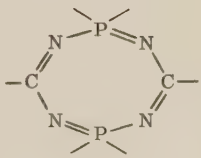
Schließlich sind auch noch einige kohlenstoffhaltige Phosphazen-Heterocyclen ohne Triazingerüst bekannt geworden



21)

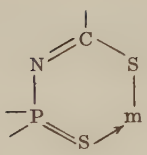


22)

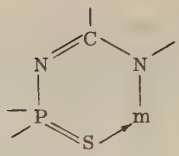


23)

24)



25)

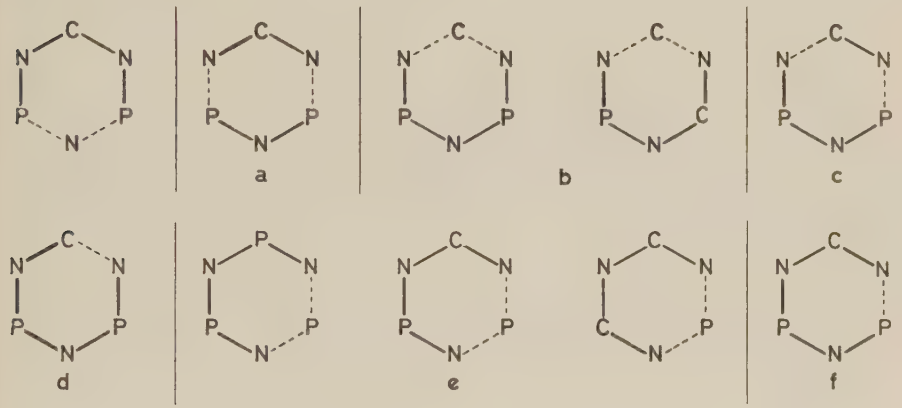


7)

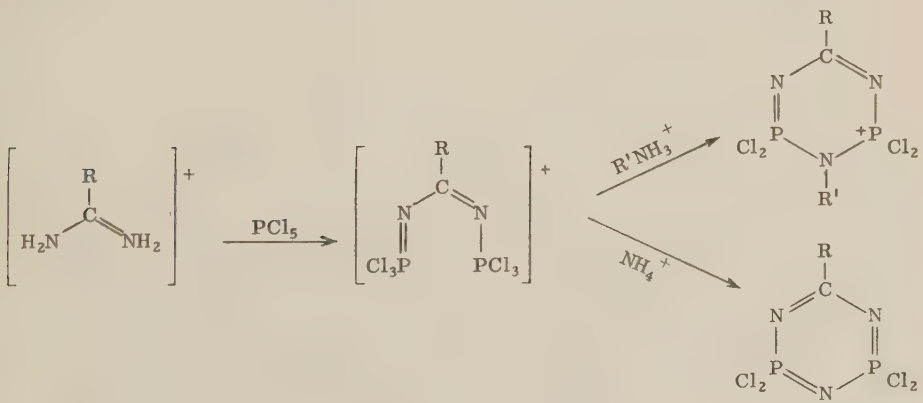
m = Metalläquivalent

1 Synthesewege zum Aufbau des Cyclophosphazengerüstes

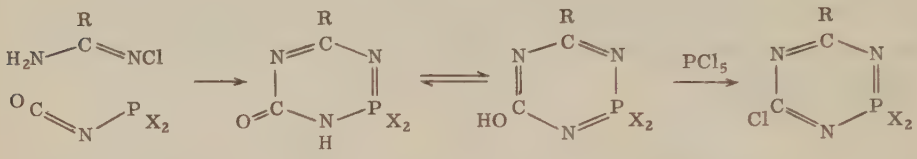
Für die Synthese eines s-Triazinsystems, in dem mindestens ein Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt ist, sind eine große Zahl grundsätzlicher Möglichkeiten denkbar. Eine kleine Auswahl bedeutsam gewordener Synthesewege markiert die folgende Zusammenstellung.



Die ersten Verbindungen mit Diphosphatriazingerüst isolierte R. Böhm [6]. Er kondensierte nach dem zuerstgenannten Syntheseweg Ammoniumsalze in eine vorgebildete PNCNP-Kette:



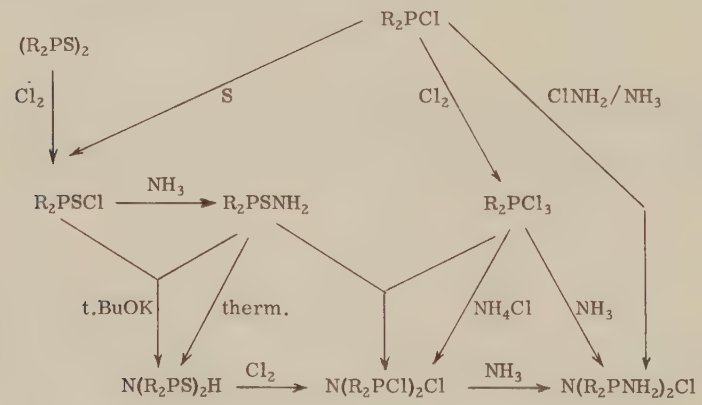
Ebenfalls von Amidinen geht der zum Aufbau der Monophosphatriazine in jüngster Zeit von Derkach et. al. [16] beschrittene Weg aus:



2 Cyclisierungskomponenten mit PNP-Gerüst

Einige zur Cyclisierung nach a brauchbare endfunktionelle Diphosphornitrid-Systeme waren z.T. bereits bekannt (P-phenylsubstituierte), andere mußten erst dargestellt werden (P-methylsubstituierte).

2.1 Möglichkeiten zum Aufbau des Diphosphornitrid-Systems



Der kürzeste Weg von einem Chlorphosphin zum PNP-System besteht in der Reaktion mit einem Chloramin-Ammoniak-Gemisch. Bei R = Et führt sie mit 75proz. Ausbeute zum Amino-diphosphazenium-chlorid [26]. Der zweite, wichtigere Weg [27] trennt diese Reaktion in zwei Einzelschritte, die sich jedoch zum Eintopfverfahren kombinieren lassen. Das Chlorphosphin wird chloriert und das entstandene Trichlorphosphoran mit Ammoniumchlorid zum Imidodiphosphinyl-trichlorid kondensiert. Mit Ammoniak entsteht aus diesem oder direkt aus dem Phosphoran [28] das Aminodiphosphazenium-chlorid.

B. Beschreibung der Ergebnisse

Die Reaktion des Chlorphosphins mit Chloramin ist apparativ aufwendig und führt nur in wenigen Fällen zu guten Ausbeuten an Diphosphornitrid-Verbindung. Die Kondensation eines Trichlorphosphorans mit NH_4Cl ist dann nicht möglich, wenn es thermisch labil ist:

$$R_2PCl_3 \longrightarrow RPCl_2 + RCl$$

Diese Zersetzung ist besonders bei den Alkyl-trichlorphosphoranen zu erwarten; sie wird dort präparativ zur Gewinnung der Alkyldichlorphosphine genutzt [29,30]. Eine weitere Einschränkung dieses Weges liegt in der Gefahr einer Weiterkondensation über die Stufe des Diphosphornitrid-trichlorids hinaus zu polymeren Phosphazenen [31]. Schließlich lassen sich Alkyl-trichlorphosphorane auch nicht zu Amino-diphosphazenium-chloriden ammonolysieren [32,33].

Ist eine direkte Kondensation nicht möglich, so führt ein Umweg zum Ziel: Aus einem Chlorphosphin durch Schwefeladdition [34a] oder einem Diphosphindisulfid durch Chlorierung [34b] entsteht ein Thiophosphinylchlorid, das mit Ammoniak in das Amid überführt werden kann. Aus dem Thiophosphinylamid kann nun thermisch oder durch basische Kondensation mit dem Chlorid die Dithio-imidodiphosphinsäure dargestellt werden, aus der durch Chlorieren das Imidodiphosphinyl-trichlorid entsteht [8]. Imidodiphosphinyl-trichlorid kann auch direkt bei der Reaktion des Thiophosphinylamids mit einem Chlorphosphoran entstehen [35,36]. Nur über die beiden zuletzt genannten Reaktionen ist es möglich, an beiden Phosphoratomen verschieden substituierte Diphosphornitrid-Systeme einheitlich darzustellen.

2.2 Das Tetraphenyl-diphosphornitrid-System

Am Beispiel der Phenylverbindungen (R = Ph) lassen sich alle erwähnten Synthesemöglichkeiten durchspielen. Als präparativ interessant erwiesen sich die folgenden Wege zum Aufbau der Cyclisierungskomponenten.

Imidodiphosphinyl-trichlorid nach E. Fluck et. al. [27]:

$$2\ Ph_2PCl + 2\ Cl_2 + NH_4Cl \longrightarrow N(Ph_2PCl)_2Cl + 4\ HCl,$$

Amino- diphosphazenium-chlorid nach Bezman et. al. [28]:

$$Ph_2PCl_3 + 5\ NH_3 \longrightarrow N(Ph_2PNH_2)_2Cl + 2\ NH_4Cl$$

Das Amino-diphosphazen kann daraus mit Alkohol freigesetzt werden [6]:

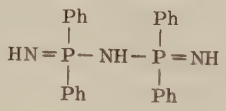
$$N(Ph_2PNH_2)_2Cl + NaOMe \longrightarrow N(Ph_2PNH)_2H + MeOH + NaCl.$$

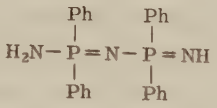
Diese Reaktion ist bemerkenswert, da es sich bei dem Amino-diphosphazen um ein Phosphinimin $R_3P{=}NH$ handelt und sich Triorganylphosphinimine auf diesem Weg nicht herstellen lassen [37]. Phosphinimine hydrolysieren leicht [38]:

$$R_3P{=}NH \xrightarrow{H_2O} [R_3P\text{-}NH_2]OH \rightleftharpoons R_3P\begin{matrix}NH_2\\O\text{-}H\end{matrix} \longrightarrow R_3PO + NH_3$$

Im Gegensatz dazu ist das Amino-tetraphenyl-diphosphazen beständig gegen Wasser und läßt sich daraus unzersetzt zu farblosen Nadeln umkristallisieren. Offenbar wird durch die π-Bindung zum Aminophosphazyl-Rest der nucleophile Angriff des Hydroxyl-ions auf den Phosphor erschwert.

In welchem der beiden möglichen Tautomeren das Amino-diphosphazen vorliegt, ist schwer zu entscheiden.





2.3 Methyl-diphosphornitrid-Systeme [39]

Cyclisierungskomponenten mit P-methylsubstituiertem Diphosphornitrid-System sind über die Dithio-imidodiphosphinsäuren auf dem in 2.1 skizzierten Weg zugänglich. Die zu ihrem Aufbau benötigten Thiophosphinylhalogenide entstehen bei der Halogenaddition an das Tetramethyl-diphosphinsulfid [34b]. Wegen seiner im Vergleich zum Chlor besseren Dosierbarkeit wurde das Brom vorgezogen:

$$(Me_2PS)_2 + Br_2 \longrightarrow 2\ Me_2PSBr$$

2.3.1 Dithio-imidodiphosphinsäuren

Bei der Ammonolyse des Dimethyl-thiophosphinylbromids entsteht das Amid (Versuch 1):

$$Me_2PSBr + 2\ NH_3 \longrightarrow Me_2PSNH_2 + NH_4Br$$

Es schmilzt bei 99-101° und siedet bei 273-275°$_{706}$. Dabei spaltet es bereits Ammoniak ab und kann beim längeren Erhitzen in 70proz. Ausbeute in die Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure überführt werden (Versuch 3):

$$2\ Me_2PSNH_2 \longrightarrow N(Me_2PS)_2H + NH_3$$

Das restliche Reaktionsprodukt ist eine zähe, offenbar polymere Substanz. Da bei der Reaktion neben NH_3 auch H_2S freigesetzt wird, liegt nahe, daß es sich dabei um polymeres Dimethylphosphazen handelt [4].

$$n\ Me_2PSNH_2 \longrightarrow (Me_2PN)_n + n\ H_2S$$

Für die Darstellung der unsymmetrischen Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure verdient naturgemäß die Basenkondensation den Vorzug. Anders als die thermische Kondensation vermeidet sie von vornherein Nebenprodukte in Form anderer Kombinationsmöglichkeiten. Dabei fallen die Dithio-imidodiphosphinsäuren als Kaliumsalze an. Sie werden daraus mit HCl freigesetzt, ohne daß eine Rückspaltung eintritt.

$$R_2PSNH_2 + 2\ t.\text{-BuOK} + Me_2PSBr \longrightarrow K[R_2PS\,N\,Me_2PS] + KBr + 2\ t.\text{-BuOH}$$

$$K[R_2PS\,N\,Me_2PS] + HCl \longrightarrow R_2PS\,NH\,Me_2PS + KCl$$

R	Versuch
Me	2
Ph	19

Beide Dithio-imidodiphosphinsäuren sind wohlkristallisiert und in polaren organischen Solvenzien sowie in wäßriger NaOH- oder NH_3-Lösung leicht löslich. Sie verhalten sich hydrophob, die Tetramethyldithiosäure löst sich jedoch beim Erwärmen und kann vorteilhaft aus Wasser umkristallisiert werden.

Für die Dithio-imidodiphosphinsäuren sind verschiedene Tautomere, NH- oder SH-Formen, möglich:

$R_2PSH\,N\,Me_2PS$ $\qquad$ $R_2PS\,NH\,Me_2PS$ $\qquad$ $R_2PS\,N\,Me_2PSH$

Allerdings war von vornherein anzunehmen, daß die methyl- wie die phenylsubstituierten Verbindungen [40] als NH-Tautomere vorliegen. Das wird durch die IR-Spektren auch

bestätigt. Darin fehlt eine starke Bande um 1200 cm^{-1}, die der $\nu_{as}P_2N$-Schwingung zuzuordnen und für eine SH-Form zu erwarten wäre. Wie bei $N(Ph_2PS)_2H$ beobachtet man auch in den methylsubstituierten Verbindungen eine schwache langwellige νNH-Bande bei 2620 (R = Me) bzw. 2500 cm^{-1} (R = Ph). Bei R = Me wird die symmetrische NH-Form außerdem durch die Äquivalenz der beiden Phosphoratome und der vier Methylreste in den Kernresonanzspektren nahegelegt. Da der Phosphazenstickstoff regelmäßig einen hohen Abschirmungsbeitrag leistet, sind besonders niedrige Verschiebungen nur für Tautomere zu erwarten, in denen der Stickstoff protoniert ist. [8,41] Außerdem führt der Austausch von Phenyl- durch Methylreste in der Regel zu einer Verschiebung des ^{31}P-Signals zu niedrigeren Feldstärken [42]. Die Werte der beiden methylsubstituierten Dithio-imidodiphosphinsäuren liegen noch unter dem der tetraphenylsubstituierten und entsprechen darin genau den Erwartungen für die NH-Tautomeren.

R^1	R^2	$\delta^{31}P$ (ppm)
Ph	Ph	-55.1
Ph	Me	-52.5 / -64.1 } -58.3
Me	Me	-59.6

Nach der hydrolytischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde bei R = Ph neben der Dithio- auch die Monothio-imidodiphosphinsäure isoliert:

$$Ph_2PS\,NH\,Me_2PS + H_2O \xrightarrow{[H^+]} Ph_2PS\,NH\,Me_2PO + H_2S$$

Ihre Struktur ergibt sich aus den Spektren. Im IR-Spektrum fehlt die $\nu_{as}P_2N$-Schwingung bei etwa 1250 cm^{-1}, dagegen erscheint eine νNH-Bande bei 2625 und eine PO-Schwingung bei 1175 cm^{-1}. Aus den Werten der chemischen Verschiebung im ^{31}P-NMR-Spektrum lassen sich die übrigen Substituenten den einzelnen Phosphoratomen eindeutig zuordnen. Die Zuordnung der beiden ^{31}P-Signale bleibt fraglich, berührt aber den Strukturbeweis nicht.

$\delta^{31}P$ (ppm) der Systeme $R_2P(X)-NH-$; R = Ph, Me; X = O, S.

-13 bis -23*	$Ph_2P(O)-NH-$	
-52 bis -55*	$Ph_2P(S)-NH-$	
-52.3	$Ph_2P(S)-NH-Me_2PO$	-51.5
	$-NH-Me_2PO$	-43 bis -45*
	$-NH-Me_2PS$	-60 bis -64*

* 43)

Bei der Reaktion mit Diazomethan wird der Schwefel methyliert (vgl. 2.3.4) (Versuch 20):

$$Ph_2PS\,NH\,Me_2PO + CH_2N_2 \longrightarrow Ph_2PSMe\,N\,Me_2PO + N_2$$

Die S-Methylierung wird durch den Vergleich der ^{31}P-Verschiebungen mit denen der O- und S-Methyl-tetraphenyl-monothio-imidodiphosphinate [8] belegt. Auf Grund des Phenyl/Methylaustausches sind die Erwartungswerte für den PO-Phosphor um etwa 19 ppm tiefer anzusetzen [44].

-21.3 ppm	$Ph_2P(SMe)=N-Me_2PO$	-24.8 ppm
-26.7 ppm	$Ph_2P(SMe)=N-Ph_2PO$	-13.3 ppm
-41.8 ppm	$Ph_2P(S)\text{——}N=Ph_2POMe$	-28.9 ppm

2.3.2 Salze

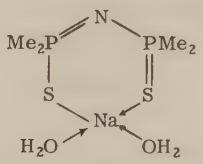
Mit Natriummethylat reagieren die Dithio-imidodiphosphinsäuren zu den Natriumsalzen, die Wasser oder Alkohol, offenbar zur Vervollständigung der Koordinationssphäre des Natrium-Ions, sehr fest zu binden vermögen.

$$R_2PS\,NH\,Me_2PS + NaOMe \longrightarrow Na[R_2PS\,N\,Me_2PS] + MeOH$$

R	Versuch
Me	4
Ph	21

Das Tetramethyl-Derivat fällt aus Methanol mit 1 Mol Solvens flüssig an, kristallisiert aber bei Feuchtigkeitszutritt rasch zum Dihydrat, das sich unverändert aus Acetonitril

umkristallisieren läßt und sich merklich in Benzol löst (ca. 50 mg/l). Aus Tetrahydrofuran erhält man ein Monohydrat. Das Verhalten legt eine Chelatstruktur nahe, wie sie früher schon für das Natrium-benzoylacetonat-dihydrat formuliert wurde [45].



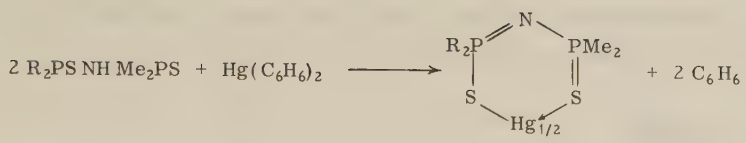
Das Natrium-diphenyl-dimethyl-dithio-imidodiphosphinat fällt aus Methanol mit einem Mol Solvens schon kristallin an. Das sich aus der Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure bei der Einwirkung von NH_3 bildende Ammoniumsalz (Versuch 5)

$$N(Me_2PS)_2H + NH_3 \longrightarrow NH_4[N(Me_2PS)_2]$$

zerfällt bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck, rascher beim Erwärmen im Vakuum in die Komponenten. Der Grad des Zerfalls läßt sich am Verschwinden der intensiven νP_2N-Bande bei 1150 cm^{-1} im IR-Spektrum abschätzen: Bei 20^0 und 0.3 Torr sind nach 1 Stde. etwa 60 %, nach 2 Stdn. 100 % des Ammoniumsalzes zerfallen. Im Vergleich dazu war eine Probe $NH_4[N(Ph_2PS)_2]$ nach 2 Stdn. bei 50^0 und 0.3 Torr noch unverändert und zersetzt sich erst beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt [40]. Die methylsubstituierte Dithio-imidodiphosphinsäure ist also deutlich schwächer als die phenylsubstituierte (vgl. 2.4.1).

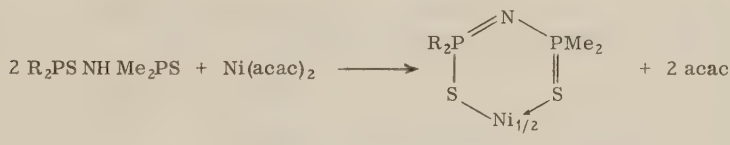
2.3.3 Chelate

Die Darstellung von Chelaten der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure war Thema einer eigenen Arbeit [7] und es erschien reizvoll, P-methylsubstituierte Chelate zu gewinnen und damit zu vergleichen. Die Quecksilberchelate entstehen bei der thermischen Kondensation der Dithio-imidodiphosphinsäuren mit Quecksilberdiphenyl im Vakuum unter Abspaltung von Benzol. Sie sind farblose wohlkristalline Verbindungen.



R	Versuch
Me	6
Ph	22

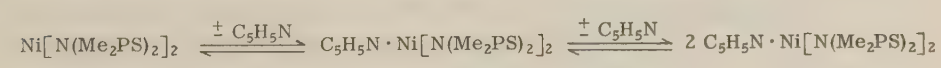
Die Nickelchelate werden als olivgrüne Tafeln bei der Kondensation mit Nickelacetylacetonat im Vakuum unter Verdrängung des Acetylacetonats isoliert.



R	Versuch
Me	7
Ph	23

Die Chelate lösen sich auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Sie zersetzen sich ab etwa 150-170° unter Abscheidung der Sulfide. Die Lösungen der Ni-Chelate sind paramagnetisch. Bei R = Me wurde ein magnetisches Moment von 3.44 BM gemessen. Da auf Grund des in Benzol bestimmten einfachen Molekulargewichtes eine höhere Assoziation auszuschließen ist, liegt der Komplex in tetraedrischer Konfiguration (μ = 2.83 BM) vor, im Gegensatz zum planaren, diamagnetischen $Ni[N(Ph_2PS)_2]_2$ [7].

Beim Lösen des Nickel-tetramethyl-dithio-imidodiphosphinats in Pyridin stellt sich ein Gleichgewicht ein, aus dem sich durch Konzentrationsänderung das Di-, das Monopyridinaddukt oder das freie Nickelchelat isolieren lassen (Versuch 8):

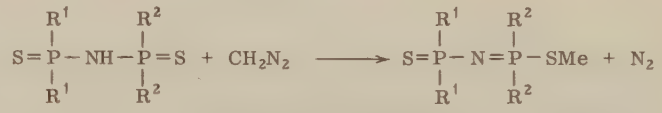


Lösung:	olivgrün	olivgrün	braun
Kristall:	olivgrün	hellbraun	grasgrün

Das Dipyridinaddukt des Nickel-tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinats dissoziiert im Gegensatz dazu unter gleichen Bedingungen nur zum Monopyridinaddukt [7].

2.3.4 Methylester

Bei der Reaktion der Dithio-imidodiphosphinsäuren mit Diazomethan wird nicht der Stickstoff sondern der nucleophilere Schwefel methyliert [8,40].



R^1	R^2	Versuch
Me	Me	9
Ph	Me	24
Me	Ph	

Die sich dabei ausbildende Phosphazen-Struktur ist im IR-Spektrum an der $\nu_{as}\,P_2N$-Schwingung zwischen 1208 und 1230 cm^{-1} erkennbar.

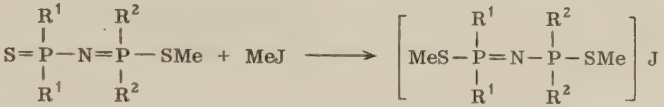
Die Diphenyl-dimethyl-dithio-imidodiphosphinsäure enthält zwei konkurrierende Phosphinsulfid-Gruppen. Mit Diazomethan wird bevorzugt der nucleophilere Schwefel am methylsubstituierten Phosphor methyliert (vgl. 2.4.1) und es entsteht das kristalline $Ph_2PS\,N\,Me_2PSMe$; daneben bildet sich $Ph_2PSMe\,N\,Me_2PS$ als Öl, das noch etwa 30 % $Ph_2PS\,N\,Me_2PSMe$ enthält. Das Gemisch wurde durch die Kernresonanzspektren identifiziert (vgl. Tabelle 8).

$\delta^{31}P$ (ppm)

-42.4 [a]	$Ph_2P(S)-N=Ph_2PSMe$		-27.5 [a]	$Ph_2P(SMe)-N-Ph_2PS$	
-43.2	$Ph_2P(S)-N=Me_2PSMe$	-37.3	-24.2	$Ph_2P(SMe)=N-Me_2PS$	-44.7
	$Me_2P(S)-N=Me_2PSMe$	-34.6 [b]		$Me_2P(SMe)=N-Me_2PS$	-45.4 [b]

a) vgl. [40] b) vgl. Tabelle 7

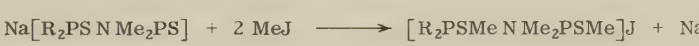
Durch Reaktion der Ester mit Methyljodid wird der zweite Schwefel methyliert:



R^1	R^2	Versuch
Me	Me	10
Ph	Me	25
Me	Ph	

Auch hier macht sich die größere Nucleophilie des Schwefels am methylsubstituierten im Vergleich zum phenylsubstituierten Phosphor bemerkbar: $Me_2PS\,N\,Me_2PSMe$ und $Ph_2PSMe\,N\,Me_2PS$ werden rasch, $Ph_2PS\,N\,Me_2PSMe$ dagegen nur langsam methyliert (vgl. 2.4.1), wie auch $Ph_2PS\,N\,Ph_2PSMe$ [40].

Bei der Umsetzung der Natrium-dithio-imidodiphosphinate mit Methyljodid werden ebenfalls beide Schwefelatome methyliert:



R	Versuch
Me	11
Ph	26

Das Jodid läßt sich leicht in das Tetraphenyloborat überführen (Versuch 12).

2.3.5 Imidodiphosphinyl-trihalogenide

Als wichtige Cyclisierungskomponenten werden die Imidodiphosphinyl-trichloride bei der Chlorierung der Dithio-imidodiphosphinsäuren gewonnen. Die Reaktion wird zweckmäßig in gekühltem Methylenchlorid durchgeführt, da bei erhöhter Temperatur die Gefahr einer Chlorierung der Methylgruppen besteht [30]. Der Endpunkt der Reaktion läßt sich gut daran erkennen, daß überschüssiges Chlor den zunächst elementar ausgefallenen Schwefel zu chlorieren beginnt und sich die Reaktionslösung orange färbt.

$$R_2PS\,NH\,Me_2PS + 2\,Cl_2 \longrightarrow [R_2PCl\,N\,Me_2PCl]Cl + HCl + 2\,S$$

R	Versuch
Me	13
Ph	27

Die methylsubstituierten Imidodiphosphinyl-trichloride sind im Vergleich zum phenylsubstituierten wesentlich feuchtigkeitsempfindlicher und rauchen an der Luft (vgl. 2.4.1). Auch Brom substituiert den Schwefel unter denselben Bedingungen zum Imidodiphosphinyl-tribromid (Versuch 14):

$$N(Me_2PS)_2H + 2\,Br_2 \longrightarrow N(Me_2PBr)_2Br + HBr + 2\,S$$

Die gelbe Farbe des Produktes ist vermutlich auf Reste, als Br_3^-, gebundenen Broms zurückzuführen.

2.3.6 Imidodiphosphinsäuren

Die Imidodiphosphinyl-trichloride sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Mit Wasser entstehen daraus die Imidodiphosphinsäuren (Versuch 29),

$$[Ph_2PCl\,N\,Me_2PCl]Cl + 2\,H_2O \longrightarrow Ph_2PO\,N\,Me_2POH + 3\,HCl$$

mit K_2CO_3 das Kalium-imidodiphosphinat,

$$[R_2PCl\,N\,Me_2PCl]Cl + 2\,K_2CO_3 \longrightarrow K[R_2PO\,N\,Me_2PO] + 3\,KCl + 2\,CO_2$$

R	Versuch
Me	15
Ph	28

aus dem mit HCl die Imidodiphosphinsäure freigesetzt werden kann. Dargestellt wurde auf diesen Wegen allerdings nur die Diphenyl-dimethyl-imidodiphosphinsäure, während sich die Tetramethyl-imidodiphosphinsäure leicht bei der thermischen Kondensation von Dimethylphosphinylamid gewinnen läßt [46].

2.3.7 Amino-diphosphazene

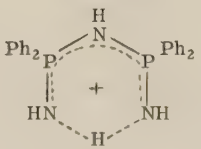
Andere wichtige Cyclisierungskomponenten sind die Amino-diphosphazene. Bei der Ammonolyse der Imidodiphosphinyl-trichloride entstehen ihre Hydrochloride,

$$[R_2PCl\,N\,Me_2PCl]Cl + 4\,NH_3 \longrightarrow [R_2PNH_2\,N\,Me_2PNH_2]Cl + 2\,NH_4Cl$$

R	Versuch
Me	16
Ph	30

die sich leicht in das Tetraphenyloborat überführen lassen (Versuch 17).

Für das Kation $N(Ph_2PNH_2)_2^+$ wurden früher zwei Formulierungen diskutiert [47],



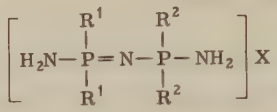
die beide der Symmetrie Rechnung tragen, wie sie in der kernmagnetischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome zum Ausdruck kommt. Die Entscheidung kann heute eindeutig zugunsten der erstgenannten getroffen werden: Die chemische Verschiebung der ^{31}P-Resonanz ordnet sich sehr gut in die $\delta^{31}P/\sigma_X$-Beziehung anderer Tetraphenyl-imido-diphosphinyl-Verbindungen $N(Ph_2PX)_2^+$ ein [44] und sein IR-Spektrum stimmt mit dem des Bis-dimethylamid-chlorids $N(Ph_2NMe_2)_2Cl$, bei dem die Tautomerie ausgeschlossen ist, im wesentlichen überein. Da sich auch die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen $[R_2PNH_2\,N\,Me_2PNH_2]X$ daran anschließen, ist auch für sie die Phosphazen-Formel sichergestellt (Tabelle 1).

Aus den Hydrochloriden können die Amino-diphosphazene mit Natriummethylat freigesetzt werden.

$$[R_2PNH_2\,N\,Me_2PNH_2]Cl + NaOMe \longrightarrow [R_2PNH\,N\,Me_2PNH]H + NaCl + MeOH$$

R	Versuch
Me	18
Ph	31

Tabelle 1 Einige charakteristische IR-Absorptionen der Amino-diphosphazenium-salze (cm^{-1})



	R^1	Ph	Ph	Ph	Me	Me
	R^2	Ph	Ph	Me	Me	Me
	X	Cl	BPh_4	Cl	Cl	BPh_4
νNH_2			3355	3250	3240	3410
		3185	3260	3175	3195	3300
		3085		3070	3090	3040
δNH_2		1559	1537	1565	1560	1543
$\nu_{as} P_2N$		1250	1267	1248	1241	1266

Das Tetramethyl-amino-diphosphazen wurde als Öl isoliert, das ohne weitere Reinigung zur Cyclisierung verwendet werden kann. Das Diphenyl-dimethyl-amino-diphosphazen kristallisiert in derben blaßrosa Nadeln, löst sich im Gegensatz zum Tetraphenyl-amino-diphosphazen sehr leicht in Wasser und warmem Benzol, ist stark basisch und hygroskopisch. In welcher der drei möglichen tautomeren Formen es vorliegt, ist schwer zu entscheiden.

$Ph_2PNH\,N\,Me_2PNH_2$ $\qquad$ $Ph_2PNH\,NH\,Me_2PNH$ $\qquad$ $Ph_2PNH_2\,N\,Me_2PNH$

Da der Me_2P-Stickstoff basischer ist als der Ph_2P-Stickstoff, sollte die letzte Form weniger begünstigt sein. In allen drei Formen unterscheidet sich die Umgebung der Phosphorkerne nur wenig. Zudem sollte der womöglich schon bei Raumtemperatur rasche Protonenaustausch zwischen den verschiedenen Positionen keine Unterscheidung zulassen.

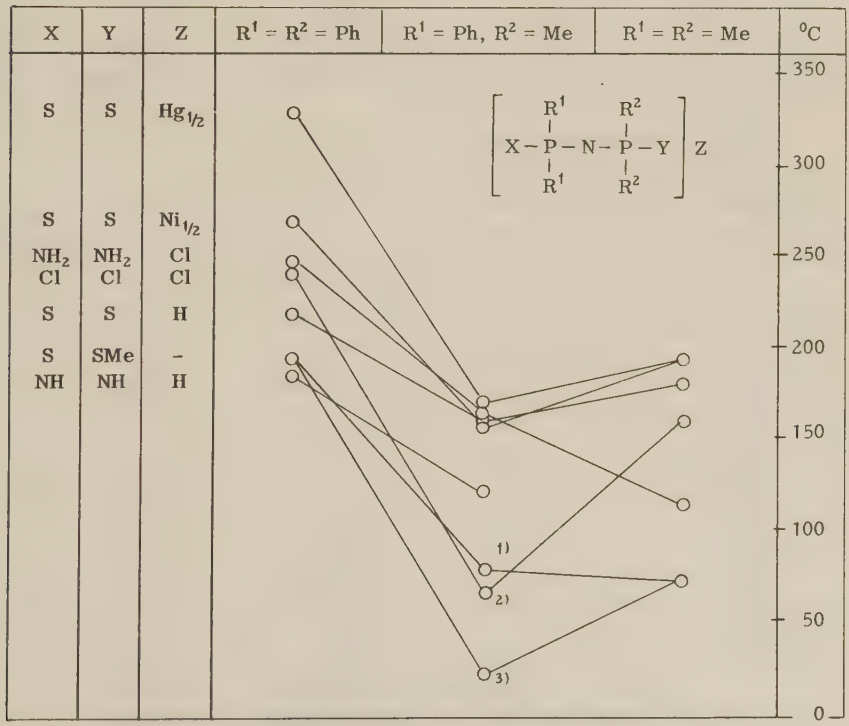
2.4 Zusammenstellung der Eigenschaften und Spektren; Strukturbelege

Der Vergleich der Eigenschaften und Spektren der P-Methyl-diphosphornitrid-Verbindungen mit den bekannten der phenylsubstituierten gibt Hinweise auf die Änderung der Bindungsverhältnisse im Phosphazen-System beim Austausch von Methyl- gegen Phenylreste am Phosphor.

2.4.1 Eigenschaften

Beim Austausch einer Ph_2P- gegen eine Me_2P-Gruppe beobachtet man eine charakteristische Abstufung der Eigenschaften:
Durch den induktiven Effekt der Methylgruppen steigt die Basizität der Verbindungen (vgl. 2.3.2) und die Nucleophilie der Phosphor-Funktionen (vgl. 2.3.4) [48]. Gleichzeitig wird das System hydrophiler. Damit steigt die Löslichkeit in Wasser (vgl. 2.3.1 und 2.3.7) oder die Hydrolyseempfindlichkeit (vgl. 2.3.5) der Verbindungen.
Die Schmelzpunkte fallen im allgemeinen beim Übergang von den Tetraphenyl- zu den Diphenyl-dimethyl-Verbindungen zunächst steil ab und steigen dann zu den Tetramethyl-Derivaten wieder leicht an. Einige Diphenyl-dimethyl-Verbindungen sind sogar flüssig. Ausnahmen dieser Abstufung bilden die Amino-diphosphazenium-chloride, deren Schmelzpunkt beim Austausch der Ph_2P- gegen Me_2P-Gruppen stetig fällt (Tabelle 2).

Tabelle 2 Schmelzpunkte der Diphosphornitrid-Verbindungen



1) X = S, Y = SMe
2) glasig, Erweichungspunkt etwa 60°
3) X = SMe, Y = S, flüssig

2.4.2 Infrarotspektren

Aus den IR-Spektren der vielfältigen Derivate lassen sich charakteristische Bandenbereiche für Me_2P-Gruppen enthaltende Verbindungen aufstellen (Tabelle 3). Sie erscheinen in den Spektren der Diphenyl-dimethyl-diphosphornitrid-Verbindungen vereint mit den charakteristischen Bereichen des Ph_2P-Systems (Tabelle 4).

Tabelle 3 Charakteristische IR-Bandenbereiche des Me_2P-Systems

Bandenbereich (cm^{-1})	Anzahl der Banden	Intensität	Zuordnung
um 3000	1 - 2	schwach	ν CH
1420-1400	1 - 2	schwach - mittel	δ CH_3
1320-1285	2	stark	δ CH
1060- 850	5 - 7	mittel - stark	δ CH ν CP
800- 650	1 - 2	stark - sehr stark	ν CP (ν PS) usw.

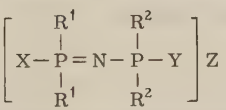
Tabelle 4 Charakteristische Bandenbereiche des Diphenyl-dimethyl-diphosphornitrid-Systems

Bandenbereich (cm^{-1})	Anzahl der Banden	Intensität	Zuordnung
um 3000	3 - 4	schwach	ν CH [1]
1590-1430	4 - 5	schwach - mittel	ω CC
1420-1400	2	schwach	δ CH_3
1335-1305	1 - 2	schwach	ω CC
1310-1280	2	mittel	δ CH [2]
1190-1150	2 - 3	schwach	δ CH [3]
1130-1100	3	mittel - stark	ν CP [3]
1030- 990	3	schwach - mittel	δ CH [3]
950- 850	5 - 7	mittel - stark	δ CH [3] ν CP [2]
780- 680	5 - 9	stark - sehr stark	γ CH [3] Γ CC
550- 500	1 - 2	sehr stark	

[1] arom. + aliphat. [2] aliphat. [3] arom.

Daneben enthalten alle Spektren die für die einzelnen Verbindungen charakteristische, stark substituentenabhängige asymmetrische P_2N-Valenzschwingung, die in den Tabellen 5, 7 und 8 gesondert angeführt ist. Wie aus der Frequenzzunahme beim Übergang vom Anion zum Kation zu entnehmen ist, festigt sich dabei das PNP-Gerüst, wobei die Imidodiphosphinyl-trihalogenide das stärkste Gerüst enthalten. Der Frequenzrückgang vom Tetraphenyl- zum Tetramethyl-diphosphornitrid-System kennzeichnet eine Lockerung des PNP-Gerüstes. Auch hier macht das Amino-diphosphazeniumchlorid eine Ausnahme, bei dem die Frequenz nahezu konstant bleibt.

Tabelle 5 ν_{as} P_2N-IR-Bande der Diphosphornitrid-Verbindungen



X	Y	Z	$R^1 = R^2 = Ph$	$R^1 = Ph, R^2 = Me$	$R^1 = R^2 = Me$	(cm^{-1})
NH_2	NH_2	Cl				
SMe	SMe	$J, SbCl_6$				
S	SMe	-				
S	S	$Hg_{1/2}$				
S	S	$Ni_{1/2}$				
S	S	Na				
		(NH_4)				

1) X = SMe, Y = S
2) X = S, Y = SMe
3) Methanoladdukt
4) Dihydrat
5) Ammoniumsalz

2.4.3 ^{1}H-NMR-Spektren

Die Signale der Methylprotonen sind durch die Kopplung mit dem direkt gebundenen (J_{PCH}) und dem entfernten Phosphoratom (J_{PNPCH}) aufgespalten. Bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen erhält man Doppeldubletts, deren Feinstruktur (J_{PNPCH}) sich erheblich unterscheiden kann:

J_{PNPCH} (Hz):

$Me_2PS\,N\,Me_2PSMe$	1.3, < 0.4
$Ph_2PS\,N\,Me_2PSMe$	0.5
$Ph_2PSMe\,N\,Me_2PS$	1.4
$Ph_2PSMe\,N\,Me_2PO$	1.2

Ähnliche Kopplungsunterschiede treten auch in cyclischen Verbindungen auf (vgl. 9.3.1). Die Signale der Methylgruppen in den symmetrischen Derivaten sind infolge Kopplung mit zwei gleichen Phosphorkernen zum A-Teil eines $A_6XX'A'_6$-Spektrums [49] aufgespalten; ein Beispiel dafür zeigt Abb. 1.

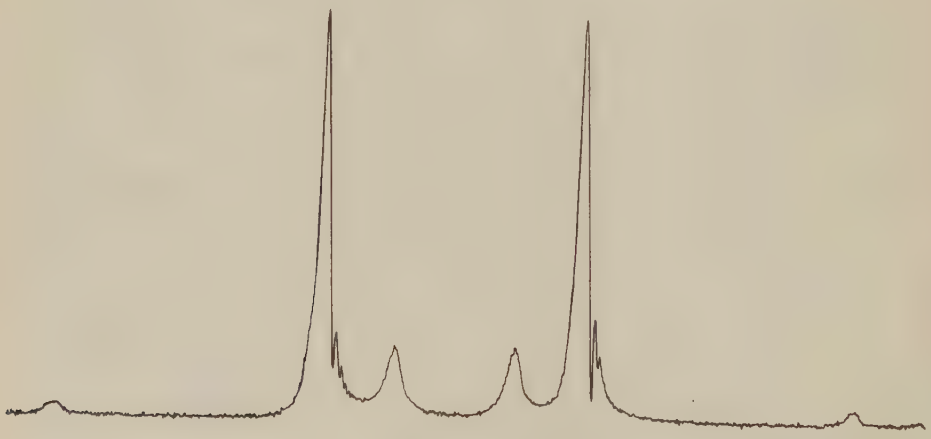
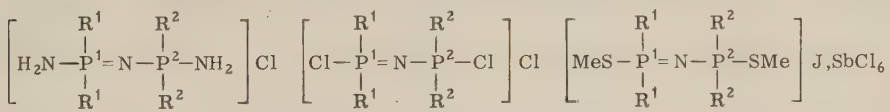


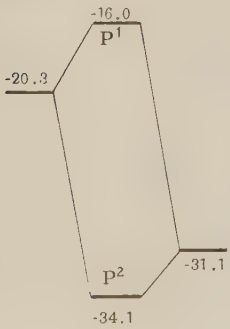
Abb. 1 ^{1}H-NMR-Spektrum des $Hg[N(Me_2PS)_2]_2$

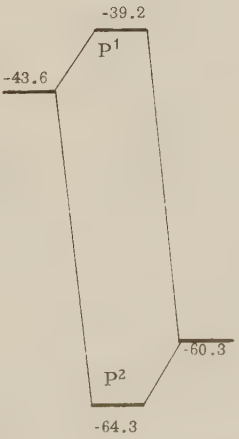
2.4.4 ^{31}P-NMR-Spektren

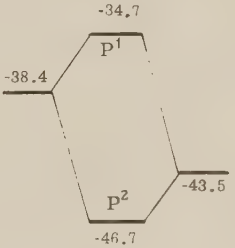
Die Phosphorkernresonanzspektroskopie leistete wertvolle Hilfe bei der Unterscheidung isomerer Diphenyl-dimethyl-diphosphornitrid-Verbindungen. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebung entsprechender phenyl- oder methylsubstituierter Systeme und aus der Septettaufspaltung (J_{HCP}) des Me_2P-Signals ließen sich die Verbindungen meist eindeutig einer bestimmten Struktur zuordnen (vgl. Tabelle 8).
Beim Austausch von Phenyl- gegen Methylgruppen vermindert sich der Beitrag stark abschirmender Substituenten am Phosphor. Beim einseitigen Ph/Me-Austausch gewinnt P^1 etwa den Betrag an Abschirmung, den P^2 verliert [43] (vgl. Tabelle 6). Dieser Befund läßt sich nur als alternative Beanspruchung der Elektronen des Phosphazen-Stickstoffs deuten; der methylsubstituierte Phosphor beansprucht den Stickstoff weniger als der phenylsubstituierte.

Tabelle 6 δ^{31}P (ppm) der Diphosphornitrid-Verbindungen









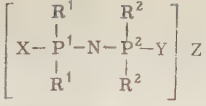
R^1	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Me
R^2	Ph	Me	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me	Me

Tabelle 7 Spektren der Tetramethyl-diphosphornitrid-Verbindungen

Verbindung	Lsm.	Gruppe	^{1}H-NMR δ (ppm)		Kopplung (Hz) a)	rel. Int.	^{31}P-NMR δ (ppm)	IR ν_{as} P_2N (cm^{-1})
$N(Me_2PS)_2H$	CH_2Cl_2	PMe	-2.07	m	13.0	12	-59.6	916 sst b)
		NH	-4.47	1		1		
$Na[N(Me_2PS)_2]\cdot MeOH$	-	PMe	-1.78	2 c)	12.0	12		1150 sst
		OMe	-3.33	1		3		
		OH	-4.42	1		1		
$Na[N(Me_2PS)_2]\cdot 2H_2O$	CH_3CN	PMe	-1.38	m	12.5	12	-43.8	1127 sst
		OH	-2.40	1		4		
$NH_4[N(Me_2PS)_2]$	CH_3OH	PMe	-1.88	m	12.5		-43.5	1150 sst
		NH	-					
$Hg[N(Me_2PS)_2]_2$	CH_2Cl_2	PMe	-1.83	m	12.0		-42.3	1205 sst
$Ni[N(Me_2PS)_2]_2$ d)								1185 sst
$Me_2PS\,N\,Me_2PSMe$	CCl_4	S=PMe	-1.70	2·2	J_{PCH} = 13.1 J_{PNPCH} = 1.3	6	-45.4 (S=P) -34.6 (S-P)	1208 sst
		S-PMe	-2.00	2·2	J_{PCH} = 13.3 J_{PNPCH} < 0.4	6		
		SMe	-2.45	2	J_{PSCH} = 12.4	3		
$N(Me_2PSMe)_2J$	CH_2Cl_2	PMe	-2.57	m	12.4	12	-43.5	1250 sst
		SMe	-2.32	m	J_{PSCH} = 13.6	6		
$N(Me_2PSMe)_2BPh_4$	CH_2Cl_2	PMe	-1.52	m	12.1	12	-43.5	1270 sst
		SMe	-2.10	m	J_{PSCH} = 13.7	6		
		Ph	-7.12	m		20		
$N(Me_2PCl)_2Cl$	CH_2Cl_2	PMe	-2.62	m	13.4		-60.7	1285 sst
$N(Me_2PBr)_2Br$	CH_3NO_2	PMe	-1.36	2 c)	14.0		-58.2	1309 sst
$K[N(Me_2PO)_2]$	CH_2Cl_2	PMe	-1.32	2 c)	13.4			1145 sst
$N(Me_2PNH_2)_2BPh_4$	CH_2Cl_2	PMe	-1.21	2·2	J_{PCH} = 13.9 J_{PNPCH} = 0.5	12	-31.1	1250 sst
		NH	-1.52	1		4		
		Ph	-7.23	m		20		
$N(Me_2PNH)_2H$	CH_3OH	PMe	-1.48	m	13.5		-30.7	1225 sst

a) als Kopplungskonstante ist die Summe $J_{PCH} + J_{PNPCH}$ angegeben
b) vgl. 2.3.1, angegeben ist νP_2NH
c) verbreitert
d) Lösung paramagnetisch

Tabelle 8 Spektren der Diphenyl-dimethyl-diphosphornitrid-Verbindungen und Vergleichswerte



R^1	R^2	X	Y	Z	^{1}H-NMR Lsm.		δ (ppm)		Kopplung (Hz)	rel. Int.	^{31}P-NMR δ (ppm) a)	IR, ν_{as} P_2N (cm^{-1}) R^1=R^2=Ph	R^1=Ph, R^2=Me	R^1=R^2=Me
Ph	Me	S	S	H	CH_2Cl_2	PPh	-7.52	m		10	P^1 -52.5 (-55.1)	930 b)	907 b)	916 b)
						PMe	-1.98	2	J_{PCH} = 13.7	6	P^2 -64.1 (-59.6)			
						NH	-4.63	1		1				
Ph	Me	S	O	H	$C_2H_2Cl_4$	PPh	-7.62	m		10	P^1 -52.3 (-54.2)			
						PMe	-1.73	2 c)	J_{PCH} 13.8	6	P^2 -51.5 (-43.3) d)			
Ph	Me	SMe	O	-	-	PPh	-7.43	m		10	P^1 -21.3 (-26.7)		1250	
						PMe	-1.33	2·2	J_{PCH} 14.0		P^2 -24.8 (-30) e)			
									J_{PNPCH} 1.2	6				
						SMe	-2.22	2 c)	J_{PSCH} - 12.9	3				
Ph	Me	S	S	Na	CH_3OH	PPh	-7.32	m		10	P^1 -37.6 (-33.6)	1199	1146	1127
						PMe	-1.80	2	J_{PCH} 13.2	6	P^2 -43.3 (-43.8)			
Ph	Me	S	S	$Hg_{1/2}$	CH_2Cl_2	PPh	-7.50	m		10	P^1 -36.0 (-33.6)	1220	1199	1205
						PMe	-1.88	2·2	J_{PCH} - 13.2		P^2 -43.2 (-42.3)			
									J_{PNPCH} - 1.3	6				
Ph	Me	S	S	$Ni_{1/2}$ f)								1210		1185
Ph	Me	S	SMe	-	CCl_4	PPh	-7.33	m		10	P^1 -43.2 (-42.4)	1238	1211	1208
						PMe	-1.90	2·2	J_{PCH} = 13.2		P^2 -37.2 (-34.6)			
									J_{PNPCH} = 0.5	6				
						SMe	-2.13	2	J_{PSCH} = 12.9	3				
Ph	Me	SMe	S	-	-	PPh	-7.35	m		10	P^1 -24.2 (-27.5)	1238	1230	1208
						PMe	-1.73	2·2	J_{PCH} - 13.3		P^2 -44.7 (-45.4)			
									J_{PNPCH} - 1.4	6				
						SMe	-2.28	2	J_{PSCH} = 13.1	3				
Ph	Me	SMe	SMe	J	CH_2Cl_2	PPh	-7.82	m		10	P^1 -34.7 (-38.9)	1245	1230	1220
						PMe	-2.30	2·2	J_{PCH} - 13.3		P^2 -46.7 (-43.5)			
									J_{PNPCH} 0.8	6				
						SMe	-2.40	2	J_{P^1SCH} - 14.5 g)	3				
							-2.33	2	J_{P^2SCH} - 13.5 g)	3				
Ph	Me	Cl	Cl	Cl	CH_2Cl_2	PPh	-7.42	m		10	P^1 -39.2 (-43.6)			1285
						PMe	-2.74	2 c)	J = 14.0	6	P^2 -64.3 (-60.3)			
Ph	Me	O	O	H	CH_2Br_2	PPh	-7.50	m		10	P^1 -21.3 (-14.5)			
						PMe	-1.52	2	J = 14.0	6	P^2 -44.4 (-43.3)			
Ph	Me	NH_2	NH_2	Cl	CH_2Br_2	PPh	-7.65	m		10	P^1 -16.0 (-20.3)	1250	1248	1241
						PMe	-1.77	2·2	J_{PCH} = 14.4		P^2 -34.1 (-31.1)			
									J_{PNPCH} - 0.8	6				
Ph	Me	NH	NH	H	C_6H_5Cl	PPh	-7.40	m		10	P^1 -16.8 (-17.7)	1180	1225	1225
						PMe	-1.45	2·2	J_{PCH} = 14.0		P^2 -28.4 (-30.7)			
									J_{PNPCH} = 0.6	6				
						NH	-4.12	1		3				

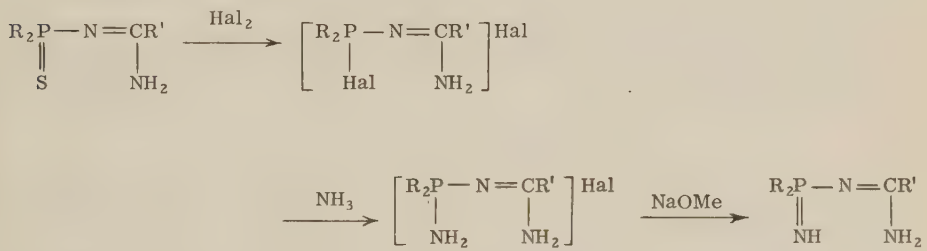
a) in Klammern sind die Verschiebungen des entsprechend substituierten Phosphoratoms in den Verbindungen mit $R^1 = R^2$ angegeben. b) vgl. 2.3.1, angegeben ist νP_2NH
c) verbreitert d) $N(Me_2PO)_2H$ e) vgl. 2.3.1, geschätzter Wert f) Lösung paramagnetisch g) Zuordnung nach Kopplungsvergleich: J_{PSCH}: $R^1 = R^2$ = Ph : 14.1 Hz
$R^1 = R^2$ = Me: 13.6 Hz.

3 Cyclisierungskomponenten mit PNC-Gerüst

Die Stelle der Diphosphornitrid-Komponente in Weg a (vgl. 1) sollte auch von einer difunktionellen Verbindung mit einem entsprechenden PNC-Gerüst eingenommen werden können. Mögliche Aufbauprinzipien demonstrieren die Umsetzungen von Harnstoff [50] oder einem Amidiniumsalz [6] mit PCl_5 oder von N-Chloramidinen mit Phosphiten [51].

Die im eigenen Arbeitskreis dargestellten Thiophosphinyl-thioharnstoffe und -guanidine dienten bereits als Liganden für Phosphazenchelate (vgl. A).

Von den zuletzt genannten Verbindungen ausgehend zeichnete sich ein Weg ab, zu einer NPNCN-Kette als Cyclisierungskomponente zu gelangen; er entspricht auf der Seite des Phosphors ganz der Synthese der Amino-diphosphazene aus den Dithio-imidodiphosphinsäuren (vgl. 2.3.7):



Folgende Komplikationen waren zu berücksichtigen:
Guanidine oder Amidine werden leicht am Stickstoff halogeniert [52]. Im Produkt der Halogenierung liegen benachbart eine P-Halogen- und eine Aminogruppe vor, was zur Selbstkondensation Anlaß geben könnte.

3.1 Einfache Synthese der Thiophosphinyl-guanidine (-amidine)

Nach H. Groeger wird Thiophosphinylchlorid und Guanidiniumsalz mit Hilfe von Kaliumtertiärbutylat zum Thiophosphinyl-guanidin kondensiert [7]. Da die Thiophosphinylhalogenide mit Wasser oder Alkohol nur träge reagieren und andererseits das freie Amidin (Guanidin) mit den Alkalihydroxiden vergleichbar basisch ist [53], ließ sich eine einfache bequemere, allgemein anwendbare Darstellungsweise für Thiophosphinylamidine und -guanidine entwickeln:

$$R_2PSCl + R'C(NH_2)_2X \xrightarrow[-\ NaCl,\ NaX \\ -\ 2\ H_2O]{+\ 2\ NaOH} R_2PSNR'CNH_2$$

R	R'	Versuch
Ph	NMe_2	32
Ph	NH_2	33
Ph	Me	34

In die aus einem Mol Amidinium- (Guanidinium-) salz und zwei Molen NaOH in Alkohol entstehende trübe Lösung wird das Thiophosphinylchlorid langsam eingetropft. Die Mischung wird zwei Stunden gerührt, stark eingeengt und dann auf Eis gegossen. Das wasserunempfindliche Thiophosphinyl-amidin (-guanidin) bleibt dabei zurück, Ausbeute 50-70 %. Alle dargestellten Verbindungen bilden derbe, wohlausgebildete Kristalle, die sich auch in unpolaren Lösungsmitteln lösen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Diphenyl-thiophosphinyl-acetamidins ist das Signal der Methylprotonen durch die Kopplung mit dem Phosphor (J_{PNCCH}) zum Dublett aufgespalten (Tabelle 9).
Mit Methyljodid im Überschuß wird in einer langsamen Reaktion der Schwefel quantitativ methyliert (Versuch 35).

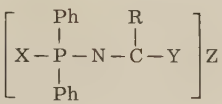
$$Ph_2PSNMeCNH_2 + MeJ \longrightarrow [Ph_2PSMeNMeCNH_2]J$$

Das Produkt kristallisiert in großen klaren Polyedern mit einem Mol Methyljodid, das leicht beim Erwärmen im Vakuum abgegeben wird. Dabei verwittern die Kristalle zusehends, behalten jedoch ihre ursprüngliche Form. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Methylierungsproduktes läßt sich keine Kopplung J_{PNCCH} mehr auflösen. Das Signal der S-Methylprotonen ist zum Dublett aufgespalten. Der Abschirmungsgewinn von 8.3 ppm bei der Methylierung liegt im Rahmen bisher beobachteter Verhältnisse in ähnlichen Systemen [43].

3.2 N.N-Dimethyl-P.P-diphenyl-guanyl-phosphazen

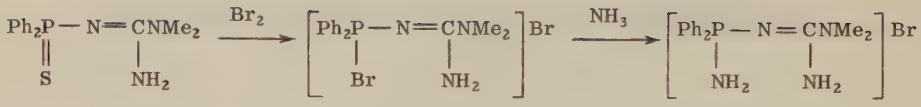
Beim Bromieren des Thiophosphinyl-guanidins entsteht eine tiefrote Lösung, aus der das Reaktionsprodukt nicht isoliert wurde. Nach dem Einleiten von NH_3 im Überschuß unter Kühlung bildete sich das Guanyl-phosphazenium-bromid in etwa 50proz. Ausbeute (Versuch 36):

Tabelle 9 Kernresonanzspektren der Verbindungen mit PNC-Gerüst

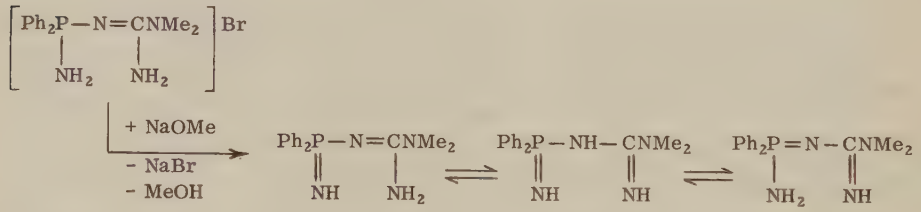


R	X	Y	Z	^{1}H-NMR Lsm.		δ (ppm)		J (Hz)	rel. Int.	^{31}P-NMR δ (ppm)
NMe_2	S	NH_2	-	CH_2Cl_2	Ph	-7.40	m		10	-38.9
					Me	-2.88	1 a)		6	
					NH	-6.27	1		2	
NH_2	S	NH_2	-	$MeCONMe_2$	Ph	-7.50	m		10	-39.0
					NH	-6.82	1		4	
Me	S	NH_2	-	CH_2Cl_2	Ph	-7.43	m		10	-41.6
					Me	-1.92	2	1.4	3	
					NH	-6.05	1		2	
Me	SMe	NH_2	J	CH_2Cl_2	Ph	-7.77	m		10	-33.2
					CMe	-2.47	1		3	
					SMe	-2.20	2	13.2	3	
					NH	-9.25	1		2	
NMe_2	NH_2	NH_2	Br	MeOH	Ph	-7.57	m		10	-15.1
					Me	-3.04	1		6	
					NH	-7.18	1		4	
NMe_2	NH	NH	H	CH_2Cl_2	Ph	-6.77	m		10	-20.0
					Me	-2.98	1		6	
					NH	-5.02	1		3	

a) verbreitert



Aus dem Bromid wird mit Natriummethylat das Guanylphosphazen in etwa 80proz. Ausbeute freigesetzt (Versuch 37):



Die chemische Verschiebung des ^{31}P-NMR-Signals von -20.0 ppm entspricht etwa der des Tetraphenyl-amino-diphosphazens (vgl. 2.2). Die Kopplung J_{PNCNCH} ist nicht auflösbar (vgl. 8.2.1). Das Guanyl-phosphazen ist stark basisch und zersetzt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Dimethylamin.

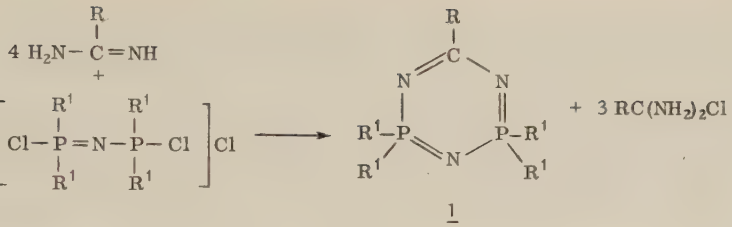
Als wichtiges Merkmal der beschriebenen Verbindungen sind starke IR-Banden zwischen 990 und 800 cm^{-1} anzusehen, die PNC-Gerüstschwingungen zuzuordnen sind. Sie erscheinen auch bei den Thioureido-thiophosphinaten [7] und werden auch bei den Phosphatriazinen gefunden (vgl. 8.2.3).

4 Diphosphatriazine nach Syntheseweg a

Nach Syntheseweg a (vgl. 1) werden zwei Dreierketten zum Sechsring verknüpft: Eine Diphosphornitrid-Verbindung mit endständigen Chlorfunktionen [27,39] (vgl. 2.3.5) und ein Amidin oder Guanidin. Die Kondensation erfolgt mit der freien Base bei Zimmertemperatur oder mit dem Hydrochlorid durch Erhitzen im Vakuum.

4.1 Basische Kondensation

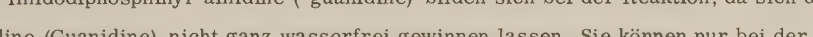
Ein Mol Imidodiphosphinyl-trichlorid in Lösung wird mit vier Mol Amidin oder Guanidin umgesetzt [54]. Die überschüssige Base dient dabei als Kondensationsmittel und es entstehen drei Mol Amidinium-(Guanidinium-)chlorid als Begleitprodukt:



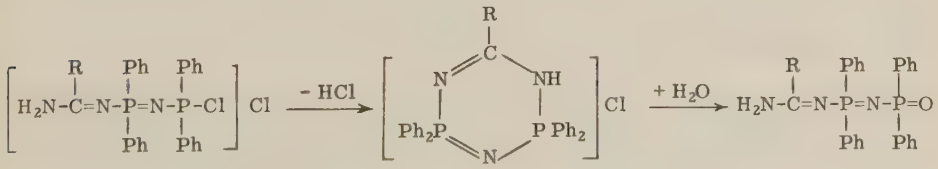
1

	R	R^1	Versuch
1a	$PhCH_2$	Ph	38
1b	Ph	Ph	39
1c	NH_2	Ph	40
1d	NMe_2	Ph	41
1e	$PhCH_2$	Me	42
1f	NMe_2	Me	43

Die Umsetzung wird so durchgeführt, daß die Imidodiphosphinyl-trichloride in Lösung vorgelegt und die schwerlöslichen Amidine (Guanidine) in fester Form portionsweise zugesetzt werden. Nebenreaktionen sind dabei nicht zu vermeiden und man erhält nur in Einzelfällen Ausbeuten bis zu 75 % an dem stets gut kristallisierenden Diphosphatriazin. Daneben bilden sich ölige, offenbar höherkondensierte Produkte. Ein gegenüber dem Diphosphatriazin um ein Amidinium-chlorid reicheres offenkettiges Kondensationsprodukt, das Bis-benzamidino-diphosphornitrid-chlorid konnte isoliert werden. Es entsteht als Nebenprodukt von 1b (Versuch 39):



Auch Imidodiphosphinyl-amidine (-guanidine) bilden sich bei der Reaktion, da sich die Amidine (Guanidine) nicht ganz wasserfrei gewinnen lassen. Sie können nur bei der Hydrolyse der beiden ersten Kondensationsstufen entstanden sein (vgl. 9.4.1 und 9.4.3),



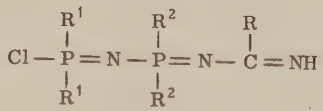
R	Versuch
$PhCH_2$	38
NH_2	40

da die Diphosphatriazine unter diesen Bedingungen hydrolysestabil sind (vgl. 9.4). Aus der sehr heftig verlaufenden Reaktion des Acetamidins mit $N(Ph_2PCl)_2Cl$ kann kein Diphosphatriazin isoliert werden. Die einzelnen, zum Teil chloridhaltigen Fraktionen zeigen im ^1H-NMR-Spektrum für die Methylprotonen nur etwas verbreiterte Singuletts oder Dubletts anstelle des für den Ring 1g zu erwartenden Tripletts (vgl. 8.2.1). Am günstigsten erweist sich das Verfahren bei den Umsetzungen des Dimethylguanidins, d.h. bei der Darstellung von 1d [54] und 1f.

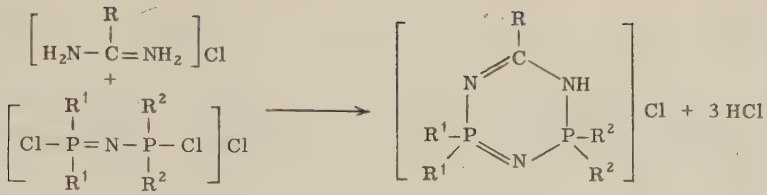
Die Bildung von Nebenprodukten, die unwirtschaftliche Stöchiometrie, die schlecht zu kontrollierende heterogene Reaktion und die Notwendigkeit, aus den leicht zugänglichen Amidinium- (Guanidinium-)Salzen vor der Umsetzung erst die empfindlichen Basen freizusetzen, leitete die Suche nach einer günstigeren Reaktionsführung. Optimal wäre eine Kondensation, die von äquimolaren Mengen eines Amidinium-chlorids und eines Imidodiphosphinyl-trichlorids ausgeht und ohne zusätzliche Base unter Abspaltung von vier Mol HCl zu 1 führt. Sie sollte in der Art einer Kirsanov-Reaktion bei erhöhter Temperatur möglich sein.

4.2 Thermische Kondensation

Bei der thermischen Kondensation der Amidinium-chloride mit Imidodiphosphinyl-trichloriden im Vakuum werden zunächst jedoch nur drei Mol HCl freigesetzt. Die Reaktionsprodukte - wohlkristallisierte, in unpolaren Lösungsmitteln schwerlösliche, hydrolyseempfindliche Verbindungen - hatten dementsprechend die analytische Zusammensetzung von Hydrochloriden der Diphosphatriazine. Daß es sich dieser Auffassung gemäß dabei wirklich um die ringgeschlossenen Verbindungen 2, nicht um deren offenkettige Isomere



handelt [55], ergibt sich aus ihrem ionischen Verhalten, der Austauschbarkeit des Anions (vgl. 9.2) und eindeutig schließlich aus den ^1H- und ^{31}P-Kernresonanzspektren (vgl. 8.2.1 und 8.2.2). Die thermische Kondensation liefert somit die Diphosphatriazinium-chloride 2 in Ausbeuten bis zu 91%:



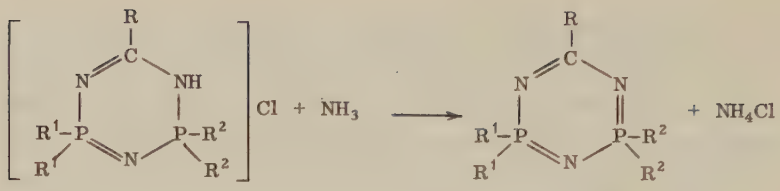
2

	R	R^1	R^2	Versuch
2a	Me	Ph	Ph	45
2b	$PhCH_2$	Ph	Ph	46
2c	Ph	Ph	Ph	47
2d	Me	Me	Me	48
2e	Me	Ph	Me	49

Das vierte, in 2 verbliebene Mol HCl ist bemerkenswert fest gebunden. Nur bei 2c führt längeres Erhitzen im Vakuum zu seiner Abspaltung und Bildung des Diphosphatriazins 1b:

2c 1b

In Versuch 47 werden deshalb je nach Dauer der thermischen Kondensation vorwiegend 1b und mehr oder weniger 2c isoliert. In allen anderen Fällen muß das Diphosphatriazin durch eine Base freigesetzt werden. Dabei besteht die Gefahr eines nucleophilen Angriffs auf den Phosphor (vgl. 9.4) und einer ihm folgenden Ringöffnung, wie sie mit Wasser und Alkohol beobachtet wird [55]. Sie läßt sich bannen, wenn das Diphosphatriazinium-Ion rasch und vollständig deprotoniert wird; die Diphosphatriazine selbst sind gegen nucleophilen Angriff inert. Durch überschüssiges trockenes Ammoniak in Methylenchlorid werden sie in Ausbeuten bis zu 87% freigemacht.



1

	R	R^1	R^2	Versuch
1g	Me	Ph	Ph	50
1a	$PhCH_2$	Ph	Ph	51
1b	Ph	Ph	Ph	52
1h	Me	Me	Me	53
1i	Me	Ph	Me	54

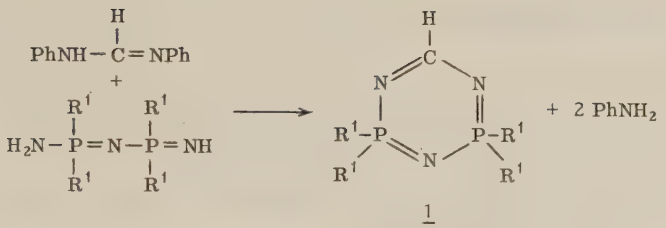
Die Deprotonierung gelingt aber auch mit Natriummethylat-Lösung (Versuch 55) und sogar mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Versuch 80; vgl. 9.4) ohne Zersetzung.

5. Diphosphatriazine nach Syntheseweg b

Der Syntheseweg a ist in seiner Anwendbarkeit durch die Labilität mancher Amidine begrenzt. Er ist zum Beispiel nicht zur Darstellung der am Kohlenstoff unsubstituierten Diphosphatriazine geeignet, da sich einerseits freies Formamidin nicht isolieren läßt [56,57] und zum anderen Formamidinium-chlorid beim Erwärmen rasch zersetzt [58]:

$$HC(NH_2)_2Cl \longrightarrow HCN + NH_4Cl$$

Hierfür mußte ein anderer Weg gefunden werden. Eine Möglichkeit mit gegenüber Weg a gleichsam vertauschten Rollen der Komponenten liegt im Syntheseweg b: Die Stickstoff-Ringglieder an den Kondensationsstellen werden hier vom Phosphor und nicht wie dort vom Kohlenstoff eingebracht; man geht von der NPNPN-Fünferkette eines Amino-diphosphazens (des Amidins einer Imidodiphosphinsäure)[39] aus, die über eine Methingruppe zum Ring geschlossen wird. Dazu bedarf es eines Reaktionspartners mit nucleophil verdrängbaren Substituenten am Kohlenstoff. Er bot sich in dem bereits bei der Synthese organischer Heterocyclen bewährten [59] N.N'-Diphenylformamidin an, das unter Abspaltung von Anilin kondensiert. In dieser Form einer cyclisierenden Transaminierung wurde der Syntheseweg b an zwei Beispielen verifiziert [60]:

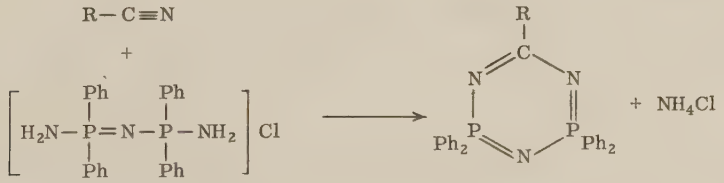


	R^1	Versuch
1k	Ph	56
1l	Me	57

Die beiden Komponenten werden dazu im Vakuum verschmolzen, wobei zwei Mol Anilin in die Vorlage destillieren. Aus dem Rückstand lassen sich die Diphosphatriazine 1k und 1l in Ausbeuten von etwa 75 % isolieren. 1l sublimiert zum Teil bereits während der Reaktion.

6 Syntheseweg c

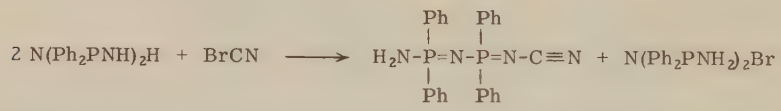
Die Nitrile sind als "Anammonide" der Amidine bezeichnet worden und wie diese befähigt, Ketten mit endständigen Aminofunktionen zu cyclisieren [61]. Dementsprechend ist bei einer Kondensation der Amino-diphosphazene mit Nitrilen das Diphosphatriazin als Reaktionsprodukt zu erwarten. Da die Reaktion säurekatalysiert ist, wurde das Hydrochlorid des Amino-diphosphazens eingesetzt und mit dem Nitril im Einschlußrohr erhitzt.



In beiden Fällen R = Me, Ph (Versuch 58) wurden nur Cyclophosphazene als Reaktionsprodukt isoliert. Bei der Reaktion kondensiert also das Amino-diphosphazen ohne das Nitril einzubauen, oder intermediär eingebautes Nitril wird wieder abgespalten (vgl. 8.1).

7 Diphosphatriazin nach Syntheseweg d

Andere Reaktionspartner für ein Amino-diphosphazen, die im Sinne von Syntheseweg b das zum Sechsring fehlende Kohlenstoff-Glied liefern könnten, sind die Halogencyane. Ihre Umsetzung sollte im Falle von R^1 = Ph das auf dem Weg a bereits dargestellte 1c ergeben. An seiner Stelle wurde aber sein offenkettiges Isomeres, das Cyan-amino-diphosphazen 3 erhalten [54] (Versuch 59):



3

Die Reaktion ist bemerkenswert, da 3 der Gruppe der N-Cyan-phosphinimine angehört, von denen bisher nur wenige Vertreter beschrieben sind [62,63,64] und auf anderen Wegen dargestellt wurden. 3 ist eine stabile, kristalline, auch in polaren Solvenzien nur mäßig lösliche Substanz. Sein IR-Spektrum wird durch eine starke Cyanamid-Bande bei 2170 cm^{-1} und starke Phosphazenbanden bei 1227 und 1275 cm^{-1} gekennzeichnet.

Wird 3 jedoch über seinen Schmelzpunkt (178-179°) erhitzt, so cyclisiert es rasch und quantitativ zu 1c [54]. Die gleiche Umlagerung findet auch beim Erhitzen einer Lösung von 3 in Anilin zum Sieden statt (Versuch 60):

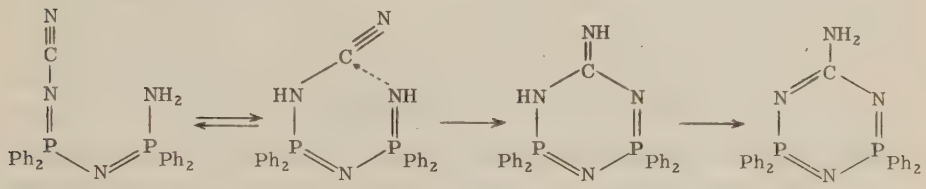
3 1c

Die Reaktion läßt sich sehr gut an der Veränderung des IR-Spektrums verfolgen:

	νCN	δNH	ω CN	$\nu_{as} P_2N$	ν PNH_2	νPNC
3	2170 st	1565 m		1275, 1227 sst	936 m	843 st
1c		1639 m	1458 sst	1149 sst		876 st

Es ist anzunehmen, daß die Umlagerung dem skizzierten Mechanismus folgt und sich

diese Diphosphatriazin-Darstellung aus einer vorgebildeten NPNPNC-Kette somit durch das Syntheseschema d (vgl. 1) kennzeichnen läßt.



3 1c

Die andere grundsätzliche Möglichkeit, daß die exocyclische Aminogruppe dem Aminodiphosphazen entstammt, ist wenig wahrscheinlich.

8. Eigenschaften der Diphosphatriazine

8.1 Physikalische Eigenschaften, thermische Stabilität

Diphosphatriazine 1 sind farblose kristalline Verbindungen, die sich meist auch in unpolaren Lösungsmitteln leicht lösen; mit $R^1 = R^2 = Ph$ sind sie wasserunlöslich, mit $R^1 = Me$ (und $R^2 = Me$) dagegen geradezu hydrophil, meist sogar hygroskopisch und lösen sich unverändert in kaltem Wasser; die Lösungen zeigen ein pH 9 - 10; mit $R^1 = R^2 = Me$ lassen sie sich bei erstaunlich niedriger Temperatur ($40 - 100^0_{0.1}$) sublimieren.

Zwischen den Triazinen und den Cyclotriphosphazenen stehend, lassen sich die Diphosphatriazine mit diesen beiden Ringsystemen vergleichen. Hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität schließen sie sich eher den Cyclophosphazenen als den thermisch äußerst stabilen Triazinen [65,66a] an. Die thermische Stabilität der Diphosphatriazine ist wie die der Cyclophosphazene dadurch begrenzt, daß die sie aufbauenden Phosphazengruppierungen bei höherer Temperatur beweglich werden und sich neu zusammenlagern; Zersetzungstemperatur und Polymerisationsgrad des Produktes werden dabei von den Substituenten am Phosphor bestimmt. Beim Erhitzen auf 300^0 ergeben chlorsubstituierte Cyclophosphazene ein kautschukartiges Hochpolymeres, phenylsubstituierte ein Gemisch der oligomeren Cyclophosphazene in dem das Cyclotriphosphazen den Hauptanteil bildet [67]. Das am Phosphor chlorsubstituierte Phenyl-diphosphatriazin zersetzt sich [68] ab 255^0 unter Abspaltung von Benzonitril ebenfalls zu einem polymeren Phosphornitrid-

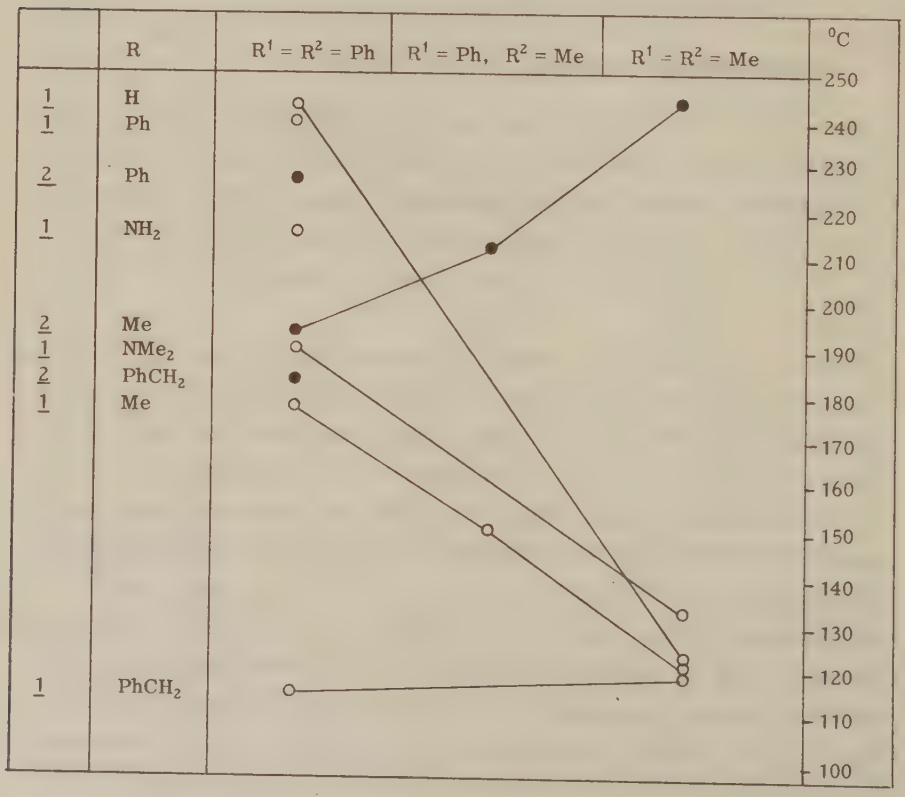
chlorid, das P-phenylsubstituierte 1d langsam erst oberhalb 360° (Versuch 61). Als Reaktionsprodukt wurde das Hexaphenyl-cyclotriphosphazen IR-spektroskopisch am Auftreten der charakteristischen Banden [32] bei 850, 1168 und 1190 cm^{-1} identifiziert. Auch hier tritt also eine Disproportionierung in ein CN- und ein PN-Produkt ein.

$$n\ PhC(NPCl_2)_2N \longrightarrow n\ PhCN + (NPCl_2)_n$$

$$3\ Me_2NC(NPh_2P)_2N \longrightarrow (Me_2NCN)_3 + 2\ (NPh_2P)_3$$

Die Schmelzpunkte der Diphosphatriazine fallen im allgemeinen mit dem zunehmenden Austausch von Phenyl- gegen Methylgruppen am Phosphor; sie entsprechen darin den Amino-diphosphazenium-chloriden (vgl. 2.4.1). Ungekehrt sind die Zersetzungspunkte der Hydrochloride 2 abgestuft; sie steigen mit zunehmender Methylsubstitution, also zunehmender Basizität (vgl. 2.4.1) von 1 an.

Tabelle 10 Schmelzpunkte (○) der Diphosphatriazine 1 und die Zersetzungspunkte (●) ihrer Hydrochloride 2

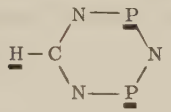


8.2 Spektren und Strukturbelege

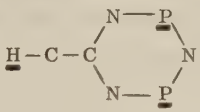
8.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren

Die Protonensignale der Substituenten R in 6-Stellung sind bei Diphosphatriazinen 1 und Diphosphatriazinium-chloriden 2 durch die Kopplung mit den beiden Phosphoratomen des Ringes zum Triplett aufgespalten, auch dann, wenn die Phosphoratome wie in 1i und 2e verschieden substituiert sind. Die Kopplungskonstanten sind ungewöhnlich hoch; sie betragen (vgl. Tabelle 16 und 17)

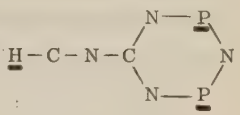
über 3 Bindungen



4 Bindungen



5 Bindungen



R	H	Me, $PhCH_2$	Me_2N
J (1)	40 Hz	2.5-3.3 Hz	0.43 Hz
J (2)		1.6-2.6 Hz	

Die Kopplung fällt mit jeder zusätzlichen Bindung um etwa eine Zehnerpotenz und ist im letzten Fall gerade noch auflösbar (vgl. Abb. 2). Die ^{31}P-^{1}H-Kopplung über drei Bindungen von 40 Hz ist die höchste bislang beobachtete; in Phosphorylmethylamiden erreicht sie sonst bis zu 13 Hz, in Alkylamino-cyclophosphazenen bis zu 19 Hz und im 2-Phospha-1.3-diazetidinon ausnahmsweise 34 Hz [69]. Die Kopplungskonstante J_{PNCCH} ist etwa 1 Hz kleiner als in den chlorsubstituierten Diphosphatriazinen [68,70]. Beim Phenyl/Methyl-Austausch am Phosphor ändert sie sich dagegen kaum; im phenylsubstituierten 1g und 2a ist sie geringfügig größer als im methylsubstituierten 1h bzw. 2d. Wegen des minimalen Unterschiedes erscheinen auch in den unsymmetrischen Verbindungen 1i und 2e die beiden Phosphoratome bezüglich der Kopplung mit den 6-Methylprotonen als äquivalent und bewirken dementsprechend - wie erwähnt - eine Triplettaufspaltung.

Sowohl die hohen Kopplungskonstanten an sich wie auch ihre Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphor lassen sich als Ausdruck einer erheblichen π-Bindungsbeteiligung am Diphosphatriazin verstehen. Die Phosphazen-π-Bindung steigt mit der Elektronenbeanspruchung der phosphorständigen Substituenten an [71,72,73] und gleichlaufend mit ihr auch die Kopplung [74]. Die Lage des Resonanzsignals für das 6-ständige

Proton in 1k und 1l läßt keinen Rückschluß auf einen "Ringstromeffekt" zu; das Signal ist gegenüber dem des Formylprotons im N.N'-Diphenylformamidin (δ = -8.23 ppm) nur wenig negativ oder sogar positiv verschoben. Dagegen liegt das Signal des 2-ständigen Protons im Pyrimidin bei δ = -9.25, kann in dessen Derivaten allerdings auch bis zu δ = -7.9 ppm verschoben sein. Das Protonensignal der phosphorständigen Methylgruppen ist durch die Kopplung sowohl mit dem benachbarten, wie auch dem zweiten, entfernten Phosphorkern aufgespalten. Die Kopplung über die Kette P-N-P-C-H ist dabei erheblich kleiner als die vorstehend besprochene über die Kette P-N-C-C-H, in der Kohlenstoff das Mittelglied bildet. Bei den unsymmetrischen Verbindungen 1i und 2e resultieren die Kopplungen in einem Doppeldublett, bei den symmetrischen in einem $A_6XX'A'_6$-Spektrum (vgl. 2.4.3). Abb. 2 gibt ein Beispiel für den A- (Protonen-) Teil eines solchen Spektrums wieder.

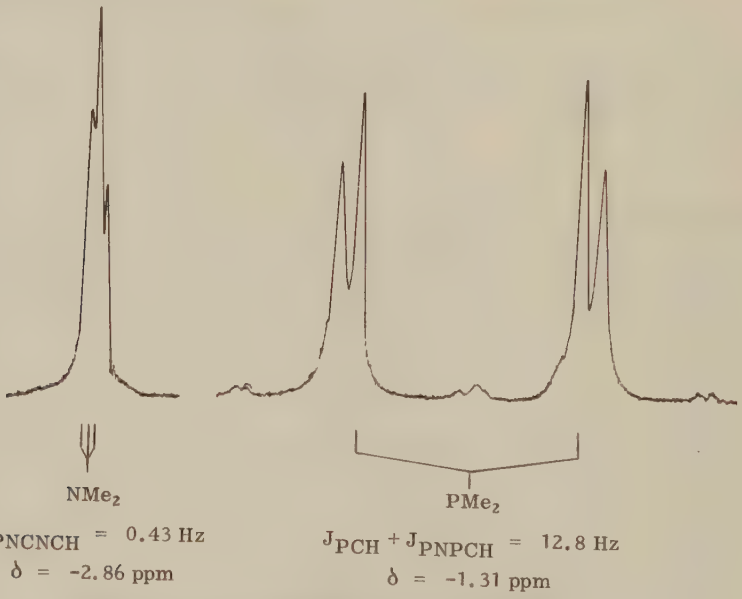
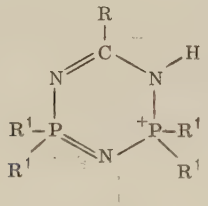
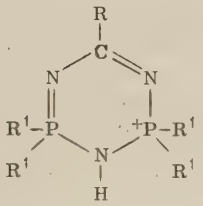


Abb. 2 ^{1}H-NMR-Spektrum des 6-Dimethylamino-tetramethyl-diphosphatriazins 1f

Die strukturelle Festlegung der bei der thermischen Kondensation nach Syntheseweg a (vgl. 4.2) anfallenden Produkte als Diphosphatriazinium-chloride 2 erfolgte - wie dort erwähnt - vor allem auf Grund der Protonen- und Phosphorresonanzspektren. Für die Addition des Protons an ein symmetrisches Diphosphatriazin kommen zwei

verschiedene Ringstickstoffatome in Frage und dementsprechend für die Hydrochloride zwei tautomere Formen des Kations:





Eine gesicherte Voraussage über die relative Basizität von 1- und 3-Stickstoff läßt sich nicht geben. Der in die Synthese eingehende Amidin-Stickstoff ist zwar stark basisch, verliert jedoch beim Einbau in ein Ringsystem viel von seiner Basizität: Alkyl- und Aryltriazine werden als schwach basisch bezeichnet und bilden im allgemeinen keine stabilen Salze [66b]. Andererseits sind auch entsprechend substituierte Cyclophosphazene schwache Basen [75]; das Hexaphenyl-cyclotriphosphazen bildet jedoch ein durchaus stabiles Hydrochlorid (vgl. 9.2) [76].

Im ^{31}P-NMR-Spektrum (vgl. 8.2.2) der Verbindungen 2a - d findet man jeweils nur ein einziges Signal für die beiden Phosphoratome im Ring, und dementsprechend im ^{1}H-NMR-Spektrum für die P-Methylprotonen von 2d nur ein Dublett. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der dadurch belegten Äquivalenz der beiden Phosphoratome stehen die Protonensignale der Substituenten in 6-Stellung; sie sind bei 2a, 2b, 2d (und auch bei 2e) zum 1:2:1-Triplett aufgespalten. Alle diese Befunde belegen eindeutig die Ringstruktur und sprechen außerdem für das symmetrische Tautomere mit dem Proton in 3-Stellung. Offen bleibt allerdings die Möglichkeit, daß die Symmetrie der Verbindungen durch raschen Protonenaustausch vorgetäuscht wird [55].
Ein Anzeichen, das gegen 3- und für eine 1,5-Protonierung spricht, findet man im deutlichen Rückgang der Spin-Spin-Kopplung zwischen dem Ringphosphor und den Protonen der 6-Alkylgruppen beim Übergang zum Hydrochlorid (vgl. Tabelle 11). Die ^{31}P-^{1}H-Kopplung über ein Phosphazen-System sinkt allgemein, wenn ein Elektronenpaar des Stickstoffs beansprucht wird und sich damit der Charakter der PN-Bindung ändert [77]. Im gleichen Sinne spricht die Kopplung zwischen Ringphosphor und Methylprotonen des benachbarten Phosphors gegen eine Protonierung in 3-Stellung, da sie in 2e gegenüber 1i unverändert bleibt.

Tabelle 11 Kopplungskonstanten (Hz) in Diphosphatriazinen und den korrespondierenden Diphosphatriazinium-chloriden

R	R^1	R^2	J 1	J 2	
Me	Ph	Ph	2.7	1.8	J_{PNCCH}
$PhCH_2$	Ph	Ph	3.2	2.6	
Me	Me	Me	2.6	1.7	
Me	Ph	Me	2.5	1.6	
			1.3	1.3	J_{PNPCH}

Die endgültige Entscheidung zwischen den Tautomeren brachten Protonenspektren bei tiefer Temperatur.

Abb. 3 zeigt das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum von 2 d; es besteht bei $+40^0$ aus dem Triplett der 6-Methylprotonen und dem viermal so intensiven Dublett der 2.4-Methylprotonen. Es entspricht darin auch dem Spektrum des zugrundeliegenden Diphosphatriazins 1 h, unterscheidet sich davon jedoch durch eine Verbreiterung der Dublettlinien, die sich beim Abkühlen verstärkt. Bei -30^0 schließlich verschmiert das Dublett und geht bei noch tieferen Temperaturen in ein Triplett über, das sich bei 100 MHz als die Überlagerung zweier Dubletts gleicher Kopplung bei -1.76 und -2.00 ppm erweist. Das Triplett der 6-Methylprotonen geht bei der Temperaturerniedrigung in ein nicht mehr aufgelöstes Multiplett über. Damit entspricht das Tieftemperaturspektrum dem eines in 1-Stellung methylierten Diphosphatriazins (vgl. 9.3.1, Abb. 4); das tieferliegende Dublett ist den 2-, das höherliegende den 4-Methylprotonen zuzuordnen. Bei Raumtemperatur kommt das Spektrum durch das mobile Gleichgewicht

zustande. Das Dublett liegt mit -1.88 ppm genau beim Mittelwert der chemischen Verschiebungen der beiden bei tiefer Temperatur getrennten Dubletts.

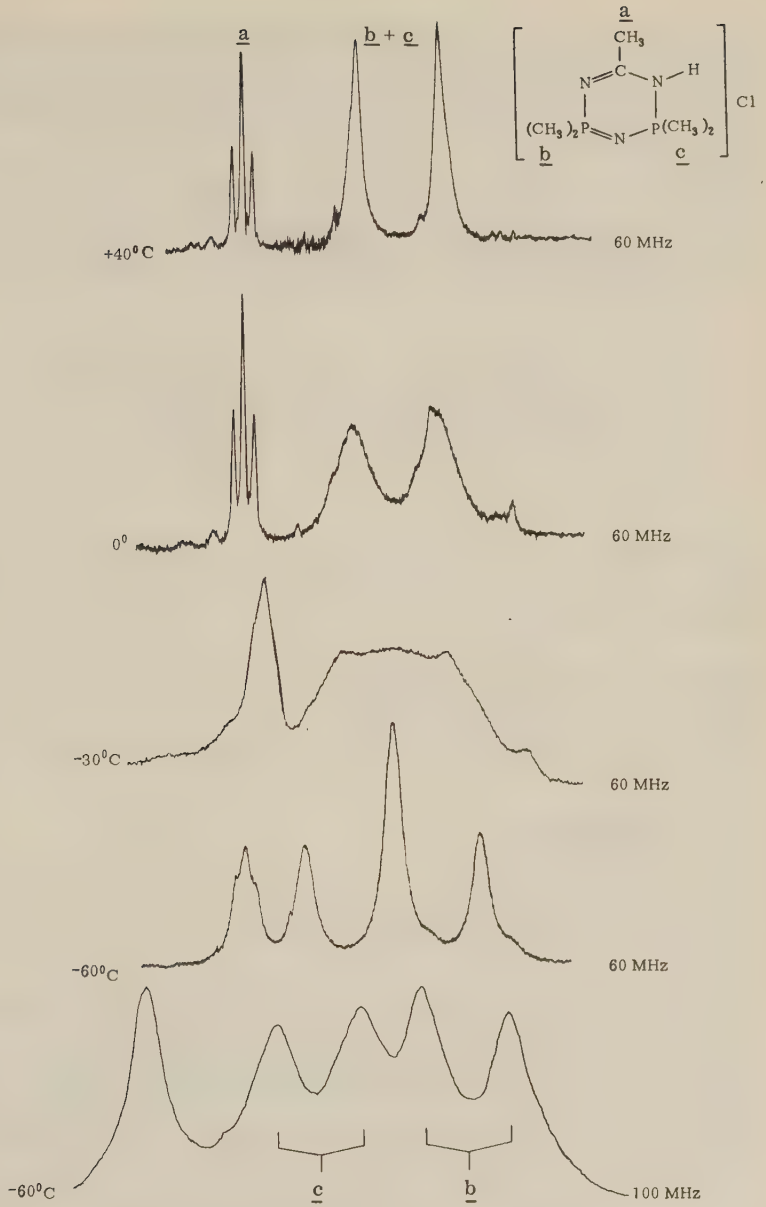


Abb. 3 ^{1}H-NMR-Spektrum des Pentamethyl-diphosphatriazinium-chlorids 2d

Eine Beteiligung des in 3-Stellung protonierten Tautomeren am Gleichgewicht läßt sich nicht erkennen und kann somit nur einige Prozente betragen. Es darf sicher angenommen werden, daß die Verhältnisse in den anderen Diphosphatriazinium-chloriden gleich liegen.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit dem Diphosphabenzol an, dessen Aza-Analogon das Diphosphatriazin ist. Ebenso wie für 2 kommen auch für das Perchlorat des Tetraphenyl-diphosphabenzols zwei tautomere Formen in Betracht:

Es liegt nach Aussage des UV-Spektrums als Trimethin-phosphacyanin, also in der rechten Form vor [12]. Anders als bei 2 ist hier die Position zwischen den beiden Phosphorgliedern protoniert.

Das Signal des stickstoffgebundenen Protons in 2 erscheint im Bereich von -12 bis -15 ppm, wie es den Beobachtungen bei protonierten aromatischen Stickstoffheterocyclen [78] und den Erwartungen für protonierte Cyclophosphazene [79] entspricht.

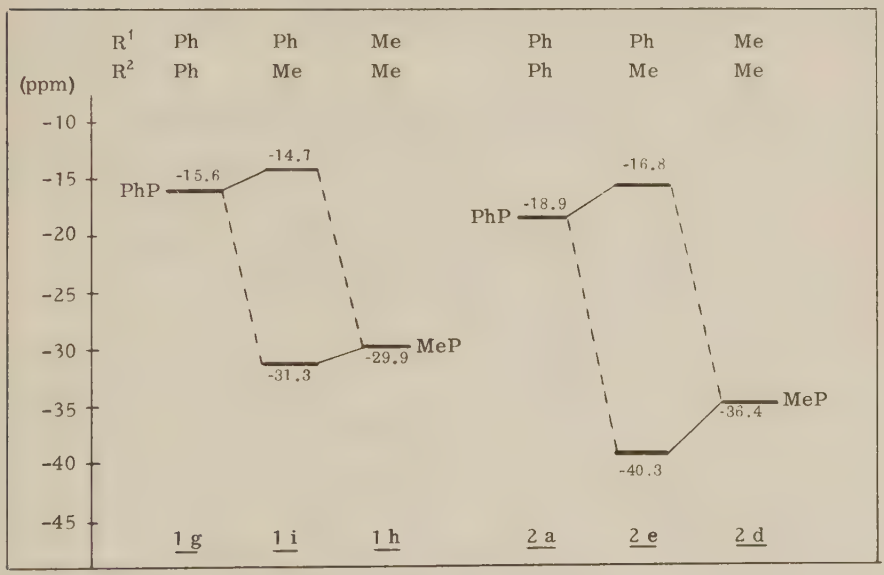
8.2.2 ^{31}P-NMR-Spektren

Wie erwähnt, liefern alle symmetrischen Diphosphatriazine und ihre Hydrochloride nur ein Phosphorsignal und belegen damit ihre cyclische Struktur. Durch die Kopplung mit sechs Methylprotonen sind die Me_2P-Signale zum Septett aufgespalten, in 1k und 1l zeigen die Signale eine (zusätzliche) Dublettstruktur durch die HCNP-Kopplung. Bei den Tetrachlor-diphosphatriazinen wird gegenüber den vergleichbaren Tetra- und Hexachlor-cyclophosphazenen eine überraschend starke Verschiebung um etwa 20 ppm zu tieferem Feld beobachtet [68]. Demgegenüber liegen die Verschiebungen der Tetraphenyl-diphosphatriazine im gleichen Bereich von -15 bis -20 ppm, wie die des phenylsubstituierten Phosphors in Cyclotriphosphazenen, z.B. $(NPh_2P)_3$ -15.2 ppm und $Cl_2P(NPh_2P)_2N$ -19.1 ppm [80].

Die Verschiebungen von 1 (und 2), R^1 = Me liegen um durchschnittlich 14 ppm tiefer als bei R^1 = Ph. Diese downfield-Verschiebung beim Abtausch von Phenyl- durch

Methylgruppen beobachtet man allgemein, ohne daß sich freilich dafür ein konstanter Wert festlegen läßt; in offenkettigen Diphosphornitridverbindungen beträgt sie für den Abtausch zweier Reste 19 ppm [44] (vgl. 2.4.4). Für die unsymmetrischen Verbindungen 1 i und 2 e mit R^1 = Ph, R^2 = Me findet man naturgemäß zwei Phosphorsignale mit ebenfalls auf Grund des besprochenen Substituenteneffekts stark unterschiedlicher Verschiebung. Wie die Tabelle 12 zeigt, liegen die Signale wie bei den entsprechenden offenkettigen Systemen (vgl. 2.4.4) extremer als in den symmetrischen Vergleichsverbindungen.

Tabelle 12 ^{31}P-Verschiebungen der 6-Methyl-diphosphatriazine 1 und ihrer Hydrochloride 2 beim Abtausch von Phenyl- gegen Methylgruppen am Phosphor



Extrem liegende Verschiebungen gemischt phenyl-methyl-substituierter Cyclophosphazene, wie sie auch in den offenkettigen Diphosphornitrid-Verbindungen zu beobachten sind, lassen sich wie dort (vgl. 2.4.4) als die Konkurrenz der beiden verschieden substituierten Phosphoratome um den π-Bindungsbeitrag des zentralen Stickstoffs interpretieren [81].

Innerhalb der durch die Substituenten R^1 und R^2 gegebenen Bereiche sind die ^{31}P-Verschiebungen in geringem Maße auch von den Substituenten R am Kohlenstoff-Ringglied abhängig. In den betrachteten Reihen 1, R^1 = Ph oder Me, und 2, R^1 = Ph verlagert sich

das Signal mit R : H < Me < $PhCH_2$ < Ph < NMe_2 < NH_2 einheitlich zu tieferem Feld. Eine ebenfalls in der Reihenfolge R : Me < Ph < NMe_2 zunehmende downfield-Verschiebung hat man in monosubstituierten Benzolen für die ^{13}C-Resonanz des zum Substituenten R metaständigen Kohlenstoffs gefunden [82,83]. Die beiden Fälle entsprechen sich in der räumlichen Anordnung von R und beobachtetem Ringatom.

Mit der Protonierung eines Diphosphatriazins wird die Elektronendichte des Systems und die Abschirmung des Phosphors verringert. Die ^{31}P-Verschiebungen der Hydrochloride 2 erscheinen deshalb bezogen auf das entsprechende 1 stets bei niedrigerem Feld. Die Verschiebung beträgt (vgl. Tabelle 13) bei R^1 = Ph gleichmäßig etwa -4 ppm, bei R^1 = Me (1h → 2d) -6.5 ppm. Bei den unsymmetrischen Verbindungen (1i → 2e) ist sie für den Phenylphosphor mit -2.0 ppm kleiner, für den Methylphosphor mit -9.0 ppm größer als bei den symmetrischen Vergleichsverbindungen, der Mittelwert ordnet sich mit -5.5 ppm jedoch gut dazwischen ein.

Tabelle 13 ^{31}P-Verschiebungen (ppm) der Diphosphatriazine 1 und ihrer Hydrochloride 2

R	R^1	R^2	δ 1	δ 2	δ 2 - δ 1	
Me	Ph	Ph	-15.6	-18.9	-3.3	
$PhCH_2$	Ph	Ph	-15.9	-19.9	-4.0	
Ph	Ph	Ph	-17.3	-21.9	-4.6	
Me	Me	Me	-29.9	-36.4	-6.5	
Me	Ph		-14.7	-16.7	-2.0	-5.5
		Me	-31.3	-40.3	-9.0	

Dieser Befund läßt sich so verstehen, daß am Tautomeriegleichgewicht von 2e

die rechte Form merklich stärker beteiligt ist als die linke. Diese Folgerung ist auch insofern sinnvoll, als ein Dissoziationsgleichgewicht der Art

$$R-\overset{|}{\underset{|}{P^+}}-XH \rightleftharpoons R-\overset{|}{\underset{|}{P}}=X + H^+$$

für R = Ph regelmäßig weiter rechts liegt als für R = Me [75] (vgl. 2.4.1).

Auch die Protonensignale der PMe_2-Gruppierung wandern übrigens bei der Protonierung des Rings zu tieferem Feld, für 1h → 2d um 0.45, für 1i → 2e um 0.52 ppm. Aus den Tieftemperaturspektren von 2d läßt sich weiterhin ablesen, daß dieser Durchschnittswert durch einen unterschiedlichen Abschirmungsverlust der Methylgruppen beider Phosphorglieder zustande kommt. Das Protonensignal der NH-benachbarten Methylgruppe wird um -0.57, das der anderen um -0.33 ppm verschoben.

8.2.3 IR-Spektren

Die charakteristischen Bandenbereiche der Diphosphatriazine und ihrer Hydrochloride sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14 Charakteristische Infrarotbanden-Bereiche (cm^{-1}) der Diphosphatriazine 1 und ihrer Hydrochloride 2

1	2	Anzahl und Intensität der Banden	Zuordnung
	2600-2350	1 br	ν NH
1490-1350	1620-1560	4-5 sst	ω CN
	1280-1250	1-2 st	
1185-1139	1196-1163	2-3 sst	ν_{as} P_2N
1000- 800	980- 750	2-3 m-st	ν PNC

Bei der Protonierung steigt eine sehr intensive Bande aus dem Bereich der CN-Gerüstschwingung um etwa 100 cm^{-1}, gleichzeitig mit ihr die $\nu_{as}P_2N$-Bande um etwa 40 cm^{-1}, wie es auch bei der Protonierung der Cyclophosphazene beobachtet wird [79]. Deneben erscheint eine neue Bande bei 1250-1280 cm^{-1}, die man auch bei den Aminodiphosphazenium-salzen findet [39] (vgl. 2.3.7). Die Bande der NH-Valenzschwingung ist in den Diphosphatriazinium-chloriden bei 2500 cm^{-1} durch Wasserstoffbrücken-

bindung zum Chlorid-Ion stark verbreitert; bei der Überführung in das Tetraphenylborat wird sie schmal, weniger intensiv und verschiebt sich zu 3135 cm^{-1}, wie man es bei den entsprechenden Pyridiniumsalzen beobachtet [84] (vgl. 9.2).

Der Anstieg der CN- und P_2N-Frequenz bei der Protonierung läßt sich in einer Festigung des PNP- und NCN-Gerüstes auf Kosten der PNC-Bindung deuten, die damit einem nucleophilen Angriff stärker ausgesetzt ist (vgl. 9.4).

Wie bei den offenkettigen Phosphazenen geht $\nu_{as}P_2N$ bei Diphosphatriazinen beim Austausch von Phenyl- gegen Methylgruppen am Phosphor zurück (Tabelle 15), bleibt dagegen bei Diphosphatriazinium-chloriden wie bei den Amino-diphosphazeniumsalzen nahezu unverändert (vgl. 2.4.2).

Tabelle 15 $\nu_{as}P_2N$-Bande der Diphosphatriazine 1 und ihrer Hydrochloride 2

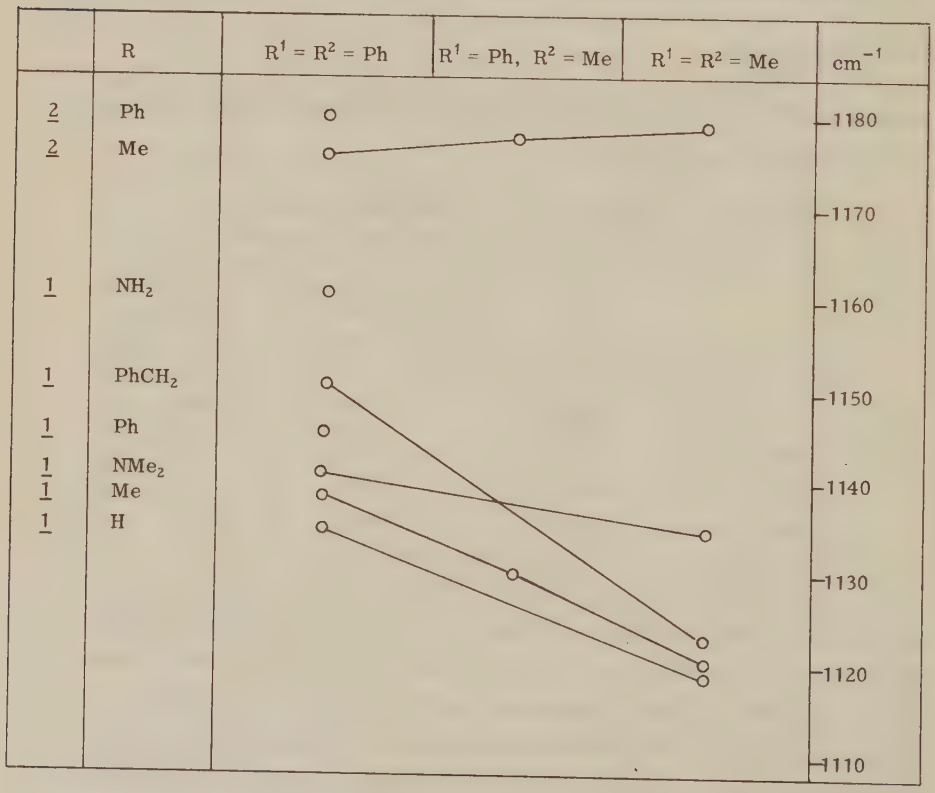
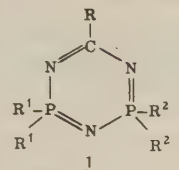


Tabelle 16 Kernresonanzspektren der Diphosphatriazine 1 (wo nicht anders angegeben in CH_2Cl_2)

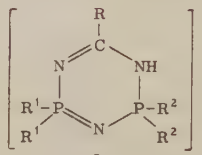


1

	R	R^1	R^2	^{1}H-NMR-Spektrum [a] 6-Substituent (R) δ (ppm) (Multiplizität)	J_{PH} (Hz) [c]	rel. Int.	^{1}H-NMR-Spektrum [a] 2.4-Substituenten (R^1, R^2) δ (ppm) (Multiplizität)	J_{PH} (Hz) [c]	rel. Int.	^{31}P-NMR-Spektrum [a,b] δ (ppm) (Multiplizität)
1k	H	Ph	Ph	-8.28 (3)	40.0 (3)	1	-7.58		20	-14.4 (2)
1g	Me	Ph	Ph	-2.17 (3)	2.72 (4)	3	-7.30		20	-15.6
1a	$PhCH_2$	Ph	Ph	CH_2 -3.67 (3)	3.20 (4)	2	-7.20		25 [d]	-15.9
1b	Ph	Ph	Ph				-7.22		[d]	-17.3
1c	NH_2	Ph	Ph	-1.85 (1)		2	-7.35		20	-21.7
1d	NMe_2	Ph	Ph	-3.17 (3)	0.45 (5)	6	-7.42		20	-19.3
1l	H	Me	Me	-7.57 (3)	40.0 (3)	1	-1.40 (m)	14.0 (2,4) [e]	10	-27.1 (2·7)
1h	Me	Me	Me	-1.93 (3)	2.60 (4)	3	-1.43 (m)	13.8 (2,4) [e]	10	-29.9 (7)
1e	$PhCH_2$	Me	Me	CH_2 -3.45 (3) Ph -7.28 (m)	3.27 (4)	2 5	-1.42 (m)	12.7 (2,4) [e]	12	-31.1 (7)
1f	NMe_2	Me	Me	-2.86 (3)	0.43 (5)	6	-1.31 (m)	12.8 (2,4) [e]	12	-31.3 (7)
1i	Me	Ph	Me	-2.08 (3)	2.50 (4)	3	CH_3 -1.48 (2·2) Ph -7.43	14.0 (2) 1.3 (4)	6 10	Me_2P -31.3 (m) Ph_2P -14.7

a) 1k in CH_2Br_2, 1f in CCl_4
b) 1b in C_6H_5Cl
c) in Klammern ist die Zahl der Bindungen zwischen Phosphor und Proton angegeben.
d) im Signal sind die c-Phenylprotonen inbegriffen.
e) komplexes Multiplett der Me_2P-Gruppe; als Kopplungskonstante ist die Summe $J_{PCH} + J_{PNPCH}$ angegeben.

Tabelle 17 Kernresonanzspektren der Diphosphatriazinium-chloride 2 (in CH_2Cl_2)



2

				^{1}H-NMR-Spektrum								^{31}P-NMR-Spektrum
				6-Substituent (R)			2.4-Substituenten (R^1, R^2)			Ringproton		
	R	R^1	R^2	δ (ppm) (Multiplizität)	J_{PH} (Hz) a)	rel. Int.	δ (ppm) (Multiplizität)	J_{PH} (Hz) a)	rel. Int.	δ (ppm)	rel. Int.	δ (ppm)
2a	Me	Ph	Ph	-2.63 (3)	1.8 (4)	3	-7.55		20	-15.2	1	-18.9
2b	$PhCH_2$	Ph	Ph	$\cdot CH_2$ -4.22 (3)	2.6 (4)		-7.50		25 b)	-14.2	1	-19.9
2c	Ph	Ph	Ph				-7.55		b)	-13.3	1	-21.9
2d	Me	Me	Me	-2.30 (3)	1.7 (4)	3	-1.88 c) (2)	14.0 (2,4)	12	-12.2	1	-36.4
2e	Me	Ph	Me	-2.43 (3)	1.6 (4)	3	Me -2.00 (2·2)	14.3 (2) 1.3 (4)	6			Me_2P -40.3
							Ph -7.61		10			Ph_2P -16.8

a) in Klammern ist die Zahl der Bindungen zwischen Phosphor und Proton angegeben.
b) im Signal sind die C-Phenylprotonen inbegriffen.
c) bei Temperaturen unter -40^0 getrennt in zwei Dubletts gleicher Kopplung bei -1.76 und -2.00 ppm (vgl. Abb. 3).

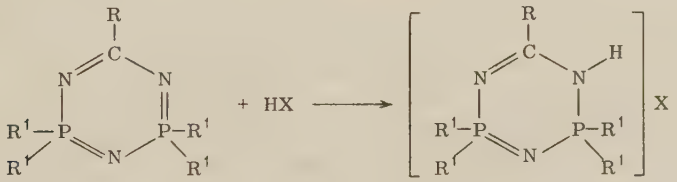
9 Reaktionen der Diphosphatriazine

9.1 Einleitung

Die am Diphosphatriazin möglichen Reaktionen lassen sich gliedern als elektrophiler Angriff an einem der Ring-Stickstoffatome, nucleophiler Angriff am Kohlenstoff oder Phosphor, Angriff an einer exocyclischen Gruppe (R = NH_2, NMe_2).

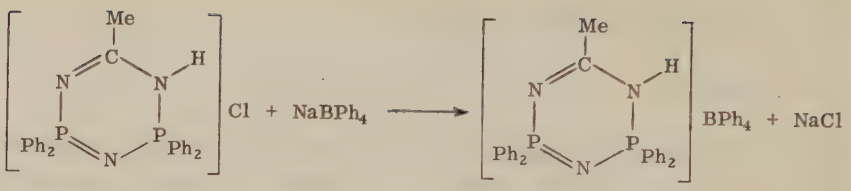
9.2 Protonierung

Die Basizität der Cyclophosphazene variiert stark mit den Substituenten am Phosphor: Vom chlorsubstituierten Cyclophosphazen sind keine Salze bekannt, während sie bei den phenylsubstituierten leicht entstehen [76] und aminosubstituierte basischer sind als das freie Amin [85] (vgl. 8.2.1). Dementsprechend bilden sich bei der HCl-eliminierenden Kondensation gleich die freien chlorsubstituierten Diphosphatriazine [68,70], bei den phenyl- und methylsubstituierten zunächst die Hydrochloride, aus denen mit Ammoniak die Diphosphatriazine freigesetzt werden können. Umgekehrt nimmt das Diphosphatriazin wieder ein Mol HX auf:



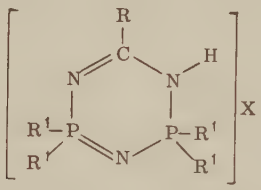
R	R^1	X	Versuch
Me	Ph	Cl	62
Ph	Ph	Cl	63
Me	Me	Cl	64
H	Ph	ClO_4	65
NMe_2	Ph	ClO_4	66
NMe_2	Me	ClO_4	67

Die Struktur der Chloride 2 wurde bereits diskutiert (vgl. 8.2.1). Entsprechend dem ionischen Bau läßt sich das Chlorid- in einer doppelten Umsetzung leicht gegen das Tetraphenyloborat-Ion austauschen (Versuch 69):



Das Salz kristallisiert aus Acetonitril mit zwei Mol Solvens. Wie bei den Perchloraten erscheint auch bei dem Tetraphenyloborat anstelle der breiten NH-Absorption der Chloride bei 2500 cm^{-1} im IR-Spektrum eine schwache νNH-Bande bei 3130 cm^{-1} (vgl. 8.2.3). Die Protonierung der exocyclischen Aminogruppe in den Amino-diphosphatriaziniumsalzen ist auszuschließen, da ihr IR-Spektrum im wesentlichen mit dem der übrigen Salze identisch ist. Die Kopplung über fünf Bindungen J_{PNCNCH} im ^{1}H-NMR-Spektrum ist nicht mehr auflösbar, wie es dem allgemeinen Kopplungsrückgang bei der Protonierung (vgl. 8.2.1) oder Methylierung (vgl. 9.3.1) entspricht.

Tabelle 18 Kernresonanzspektren der Diphosphatriaziniumsalze

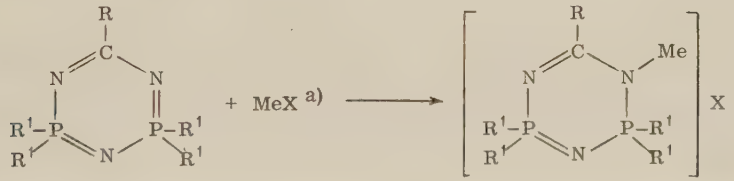


R	R^1	X	Lsm.	δ^1H (ppm)	J (Hz)	rel. Int.	δ^{31}P (ppm)
H	Ph	ClO_4	CH_2Cl_2	CH a) Ph -7.58 m			-17.9
NMe_2	Ph	ClO_4	CH_2Cl_2	Me -3.22 1 Ph -7.60 m		6 20	-20.9; -27.1 b)
NMe_2	Me	ClO_4	CH_2Cl_2	NMe -3.05 1 PMe -1.70 2	15.0	6 12	-37.0
Me	Ph	BPh_4	CH_2Cl_2	Me -1.80 3 Ph -7.35 m MeCN -1.57 1	1.6	3 40 ~5	-20.4

a) verdeckt vom Signal der Phenylprotonen, b) Intensitätsverhältnis etwa 1:0.7

9.3 Methylierung

Hexachlor-cyclotriphosphazen wird auch durch starke Methylierungsmittel nicht methyliert [6], sehr rasch dagegen reagiert das Hexamethyl-cyclotriphosphazen sogar mit Methyljodid [86]. Auch hier entscheidet der induktive Effekt der Substituenten am Phosphor über die Nucleophilie des Phosphazen-Stickstoffs (vgl. 2.4.1). Bei den Diphosphatriazinen ist die Geschwindigkeit der Methylierung ebenso abgestuft. Am Phosphor chlorsubstituierte Diphosphatriazine werden von Me_3OSbCl_6 nicht [6], phenylsubstituierte dagegen rasch methyliert; mit Methyljodid reagieren phenylsubstituierte langsam, während methylsubstituierte sich bereits damit rasch umsetzen.
In allen Fällen tritt die Methylgruppe in 1-Stellung ein; die Struktur wird durch die Kernresonanzspektren gesichert:



R	R^1	X	Versuch	t (50 %)
Me	Ph	J	69	~8 Tage
$PhCH_2$	Ph	J	70	
H	Me	J	71	
Me	Me	J	72	~5 Stdn.
Me	Ph	$SbCl_6$	73	
Ph	Ph	$SbCl_6$	74	
NH_2	Ph	$SbCl_6$	75	
NMe_2	Ph	$SbCl_6$	76	

a) bei X = $SbCl_6$ wurde Me_3OSbCl_6 zur Methylierung verwendet.

Die Geschwindigkeit der Methylierung mit einer stöchiometrischen Menge Methyljodid wurde bei Versuch 69 und 72 im ^{1}H-NMR-Spektrum am Verschwinden des C-Methylprotonen-Tripletts und am Erscheinen des N-Methylprotonen-Dubletts verfolgt: Das P-methylsubstituierte Diphosphatriazin wird wesentlich rascher methyliert als das P-phenylsubstituierte.

9.3.1 ^{1}H-NMR-Spektren

Die Signale der 1-ständigen Methylgruppe sind durch die Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom zum Dublett, die der C- und P-Methylprotonen zu Doppeldubletts aufgespalten (vgl. 8.2.1), wie Abb. 4 als Beispiel zeigt.

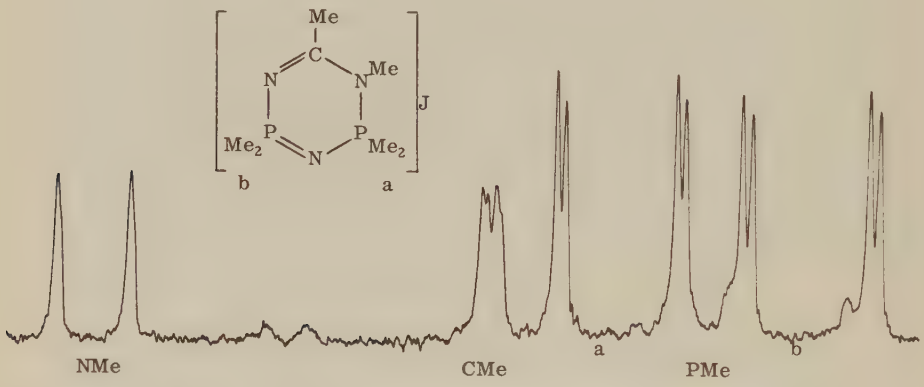
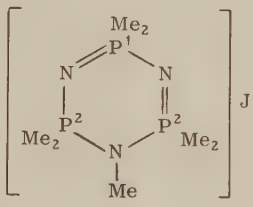


Abb. 4 ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexamethyl-diphosphatriazinium-jodids

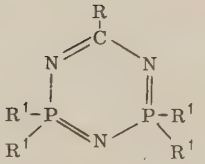
Eine unterschiedliche Feinstruktur (J_{PNPCH}) in den Signalen der P-Methylprotonen wie sie hier auftritt wurde bereits bei offenkettigen Phosphazenen (vgl. 2.4.3) beobachtet und ist auch beim Heptamethyl-cyclotriphosphazenium-jodid



beschrieben: für P^{1}Me beträgt sie 1 Hz, für P^{2}Me ist sie nicht mehr auflösbar [86].

In den Amino-diphosphatriazinen erweist sich auch bei der Methylierung der Ringstickstoff als nucleophiler als der der exocyclischen Aminogruppe (vgl. 9.2).
Die Kopplung J_{PNCNCH} im Signal der Dimethylaminogruppe im Methylierungsprodukt ist nicht mehr auflösbar (vgl. 9.2). Der Kopplungsvergleich der Diphosphatriazine und ihrer 1- bzw. 3-Methyl-Derivate kennzeichnet das unterschiedliche Bindungssystem im Ringgerüst (Tabelle 19) (vgl. 8.2.1).

Tabelle 19 PH-Kopplung in Diphosphatriazinen und ihren 1- bzw. 3-Methyl-Derivaten



R		Kopplungskonstanten (Hz)			
		Diphosphatriazin		1-Methyl- 3-Methyl-diphosphatriazinium-Ion	
		R^1 = Ph, Me	R^1 = Cl [68]	R^1 = Ph, Me	R^1 = Cl [6]
Me	J_{PNCCH}	2.7	4.1	1.7	4.3
	J_{PNCH}			8.6	14.0
NMe_2	J_{PNCNCH}	0.4	0.6	(<0.2)	0.9
	J_{PNCH}			10.3	13.9

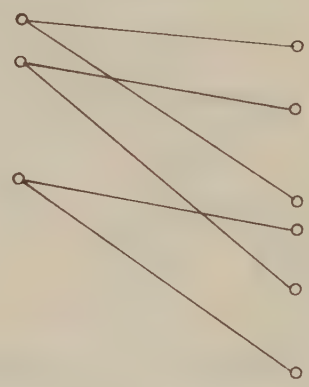
Bei Methylierung (Protonierung vgl. 8.2.1 und 9.2) in 1-Stellung sinkt die Kopplungskonstante, während sie bei Methylierung in 3-Stellung im Vergleich zum Diphosphatriazin steigt.

9.3.2 ^{31}P-NMR-Spektren

Die in 1-Stellung methylierten Diphosphatriazine enthalten zwei verschiedene Phosphoratome. Im Vergleich zum Diphosphatriazin liegt das Signal für die 2-Stellung durchschnittlich um 2 ppm, für die 4-Stellung um 15 ppm bei tieferem Feld (Tabelle 20). Ähnliche Verhältnisse liegen in entsprechenden offenkettigen Phosphazenen vor [43].

Tabelle 20 $\delta^{31}P$, Abschirmungsverlust der Diphosphatriazine bei der 1-Methylierung

R	R^1	Diphosphatriazin	1-Methyl-diphosphatriazinium-Ion	ppm
Me	Ph			-10
NMe_2	Ph			-15
Me	Me			-20
				-25
				-30
				-35
				-40
				-45
				-50



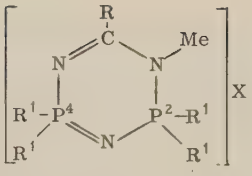
9.3.3 Infrarotspektren

Die IR-Spektren der 1-Methyl-diphosphatriaziniumsalze sind denen der Diphosphatriaziniumsalze sehr ähnlich (vgl. 8.2.3). Sie unterscheiden sich davon in drei Punkten: Keine NH-Schwingung bei 2500 oder 3130 cm^{-1}. Die Bande von 1265 ist zu 1300-1350 cm^{-1} verschoben. Eine zusätzliche Bande des PNC-Gerüstes erscheint zwischen 900 und 990 cm^{-1}.

9.4 Nucleophiler Angriff

Organisch substituierte Cyclophosphazene sind im basischen oder neutralen Medium gegen einen nucleophilen Angriff inert [87]. Dagegen hydrolysiert das Triazin im basischen wie im neutralen Bereich nach kurzer Zeit vollständig unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak [65]. Alkyl- oder arylsubstituierte Triazine hydrolysieren nur unter drastischen Bedingungen, während aminosubstituierte auch unter diesen Bedingungen inert sind [66].

Tabelle 21 NMR-Spektren der 1-Methyl-diphosphatriaziniumsalze in CH_2Cl_2



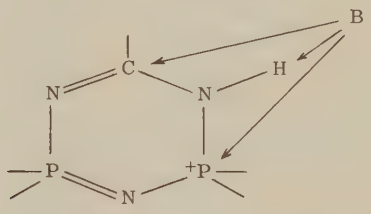
R	R^1	X		δ ^1H (ppm) a)	J_{PH} (Hz) b)	rel. Int.	δ ^{31}P (ppm)
Me	Ph	J	CMe	-2.83 (2·2)	1.7 (4)	3	
					0.6 (4)		P^2 -26.6
			Ph	-7.67		20	P^4 -11.3
			NMe	-3.30 (2)	8.5 (3)	3	
$PhCH_2$	Ph	J	CCH_2	-2.82 (2)	2.3 (4)	2	P^2 -11.3
			Ph	-7.33		25	P^4 - 3.1
			NMe	-3.85 (2)	8.5 (3)	3	
H	Me	J	CH	-8.00 (2·2)	40.3 (3)	1	
					13.6 (3)		nicht
			PMe	-2.22 (2·2)	13.8 (2)	6	vermessen
					0.6 (4)		
				-1.88 (2·2)	14.5 (2)	6	
					0.6 (4)		
			NMe	-3.39 (2)	8.3 (3)	3	
Me	Me	J	CMe	-2.42 (2·2)	1.5 (4)	3	
					0.5 (4)		
			P^2Me	-2.18 (2·2)	13.7 (2)	6	P^2 -46.8
					1.0 (4)		
			P^4Me	-1.80 (2·2)	14.6 (2)	6	P^4 -34.1
					1.2 (4)		
			NMe	-3.33 (2)	8.4 (3)	3	
Me	Ph	$SbCl_6$	CMe	-2.67 (2·2)	1.7 (4)	3	
					0.6 (4)		P^2 -31.2
			Ph	-7.60		20	P^4 -17.7
			NMe	-3.14 (2)	8.6 (3)	3	
Ph	Ph	$SbCl_6$	Ph	-7.62		25	P^2 -32.2
			NMe	-3.02 (2)	8.6 (3)	3	P^4 -19.2
NH_2	Ph	$SbCl_6$	NH	-5.75 (1)		2	P^2 -33.8
			Ph	-7.54		20	P^4 -20.7
			NMe	-3.12 (2)	8.1 (3)	3	
NMe_2	Ph	$SbCl_6$	NMe_2	-3.25 (1)		6	P^2 -39.0
			Ph	-7.60		20	P^4 -23.5
			NMe	-2.87 (2)	10.3 (3)	3	

a) in Klammern: Multiplizität
b) in Klammern: Zahl der Bindungen zwischen Phosphor und Proton

Diphosphatriazine sind im neutralen oder basischen Bereich hydrolysestabil (Versuch 77) und werden weder von Ammoniak (Versuch 50-54; 80) noch durch Natriummethylat angegriffen (Versuch 55; 78).

Wie bei aromatischen Heterocyclen [88] schwächt auch bei Cyclophosphazenen eine elektrophile Belastung des Stickstoffs das Ringgerüst. Sie wurde als "Störung der Ringresonanz" angesehen [79]. Dennoch sind Cyclophosphazeniumsalze [76] wie auch Aminotriaziniumsalze gegen Hydrolyse und Alkoholyse weitgehend beständig; alkyl- oder arylsubstituierte Triazine hydrolysieren im sauren Bereich unter drastischen, das unsubstituierte Triazin auch unter milden Bedingungen [66c].

Das protonierte Diphosphatriazin bietet einem Nucleophil B drei angreifbare Positionen: Das Proton, das Phosphor-, oder das Kohlenstoffatom:

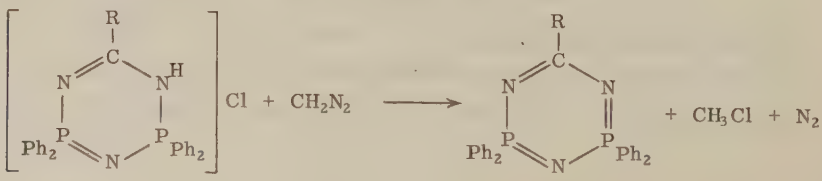


Im ersten Fall wird das Proton abgelöst und das dann inerte Diphosphatriazin freigesetzt. Beim Angriff am Phosphor - der formal Phosphonium-Charakter besitzt - oder auf den Kohlenstoff wird der Ring geöffnet. Die Wahl zwischen den Positionen ist eine Frage der Kinetik: Liegt das mobile Protonenübertragungsgleichgewicht

$$\underline{2} + B \rightleftharpoons \underline{1} + BH$$

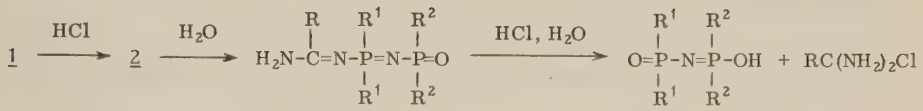
wegen vergleichbarer Basizität von 1 und B nicht eindeutig rechts, bleibt also eine erhebliche Konzentration an 2 bestehen, so wird auch der langsamere, meist irreversible substituierende Angriff zum Zuge kommen.

Mit Alkoholat (Versuch 55), gasförmigem (Versuch 50-54) oder auch wäßrigem konz. Ammoniak (Versuch 80) im Überschuß werden die Diphosphatriazinium-chloride glatt deprotoniert, ebenso mit Diazomethan (Versuch 79):



9.4.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse der Diphosphatriazine 1 im sauren Bereich oder der Diphosphatriazinium-chloride 2 verläuft je nach Substituenten am Kohlenstoff und Reaktionsbedingungen verschieden weit:



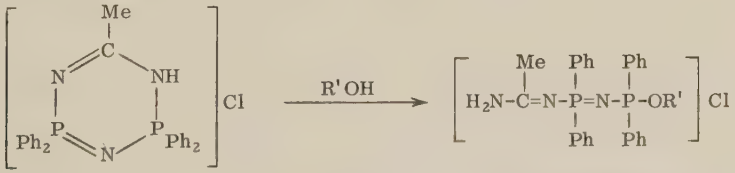
	R	$R^1 = R^2$	Versuch
2a	Me	Ph	81
2b	$PhCH_2$	Ph	82
1c	NH_2	Ph	83

	R	R^1	R^2	Versuch
1g	Me	Ph	Ph	84
2c	Ph	Ph	Ph	85
2e	Me	Ph	Me	86

Imidodiphosphinyl-amidine(-guanidine) fielen bereits bei der Synthese der Diphosphatriazine als Nebenprodukte an (vgl. 4.1). Bei der weiterlaufenden Hydrolyse bleiben die beiden stabilen Gerüstteile bestehen: Als Reaktionsprodukte konnten die Imidodiphosphinsäuren und Amidinium-chlorid nachgewiesen werden. Der Angriff des Wassers erfolgt stets am Phosphor, nie am Kohlenstoff.

9.4.2 Alkoholyse

Bei der Alkoholyse des Methyl-diphosphatriazinium-chlorids bleibt die Reaktion auf der Stufe des Imidodiphosphinyl-amidins stehen:



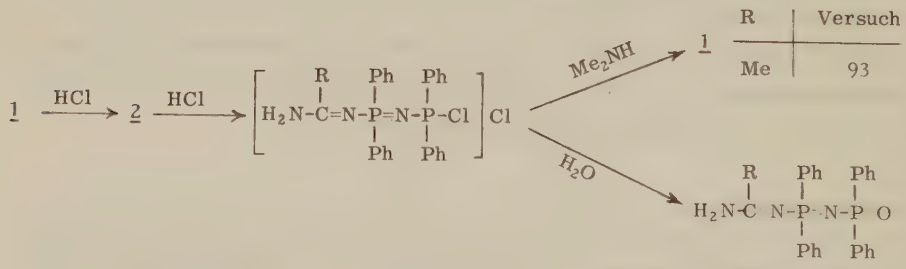
R'	Versuch
Me	87
Et	90

Die Alkoholyseprodukte fallen als Chloride an und sind leicht als Hexachloroantimonat (Versuch 88) oder Tetraphenyloborat (Versuch 89) zu isolieren. Ihre Struktur ergibt sich aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum, wo die Signale der O-Alkyl-α-protonen durch die

Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom aufgespalten sind: J_{POCH} = 12.3 (R' = Me) bzw. 7.0 Hz. (R' = Et). Das Dublett ist im letzten Fall von dem Quartett der HCCH-Kopplung mit ebenfalls 7.0 Hz überlagert, so daß sich ein reguläres Quintett ergibt. In keinem Fall läßt sich die PNCCH-Kopplung im Signal der Amidinmethylprotonen mehr auflösen (vgl. 8.2.1).

9.4.3 Reaktion mit Chlorwasserstoff

Beim Einleiten von HCl in eine Lösung eines P-Tetraphenyldiphosphatriazins in CH_2Cl_2 werden je nach der basizitätsbestimmenden Art des 6-Substituenten ein oder zwei Mol HCl aufgenommen. Das erste Mol führt zum Diphosphatriazinium-chlorid, mit dem zweiten Mol wird unter nucleophiler Anlagerung des Chloridions der Ring geöffnet:

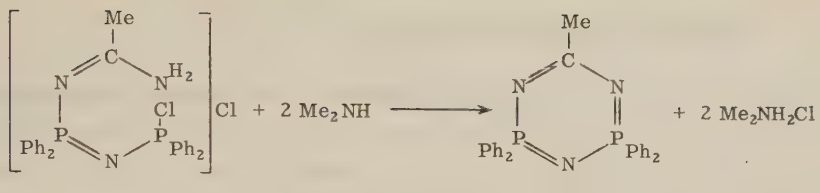


2	R	Versuch
	Ph	63

R	Versuch
Me	91
NH_2	92

R	Versuch
Me	94
NH_2	95

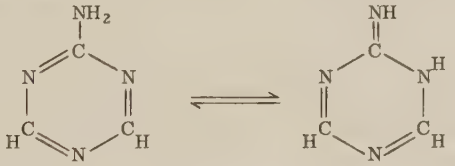
Das Produkt der Ringspaltung ist auch als erste Stufe der thermischen Kondensation von Amidinium-chlorid mit Imidodiphosphinyl-trichlorid zu verstehen (vgl. 4.1), konnte jedoch in beiden Fällen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit nicht rein isoliert werden. Im IR-Spektrum fehlt die charakteristische PNC-Gerüstschwingung, im ^{1}H-NMR-Spektrum die PNCCH-Kopplung (vgl. 8.2) des Diphosphatriazin-Systems.
Bei der Hydrolyse der Spaltungsprodukte bildet sich wie bei der Hydrolyse der protonierten Diphosphatriazine (vgl. 9.4.1) das Imidodiphosphinyl-amidin(-guanidin) (Versuch 94, 95). Mit Dimethylamin wird der Ring wieder geschlossen (Versuch 93):



Diese Kondensation entspricht dem in Kapitel 1 zuletzt genannten Weg f zur Synthese der Diphosphatriazine.

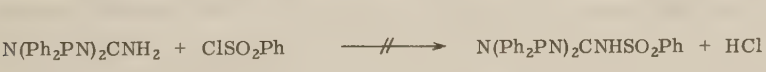
9.5 Reaktionen an der Aminogruppe des Amino-tetraphenyl-diphosphatriazins

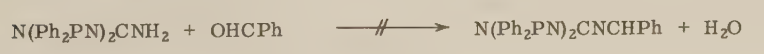
Die Aminogruppe des Amino-diphosphatriazins ist im Vergleich zum Ringstickstoff weniger nucleophil, wie die Methylierung in 1-Stellung beweist (vgl. 9.3.1). Ähnliche Verhältnisse liegen im Amino-triazin vor [89]. Hier wird die Tautomerie



dafür verantwortlich gemacht, daß es nicht wie ein primäres Amin reagiert: Aus entsprechenden Reaktionen wird es unverändert oder in Form seiner Salze wiedergewonnen.

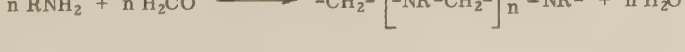
Im Amino-diphosphatriazin ist die Aminogruppe ähnlich reaktionsträge: Mit Benzolsulfochlorid (Versuch 96) oder Benzaldehyd (Versuch 97) setzt es sich nicht um.





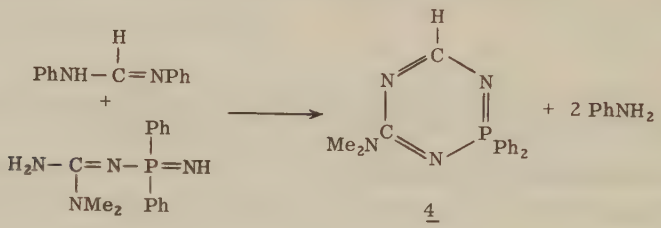
Bei der Aufarbeitung der Reaktion mit Tosylchlorid (Versuch 96) wird das Hydrolyseprodukt, Imidodiphosphinyl-guanidin, isoliert.

Dagegen kondensiert das Amino-diphosphatriazin wie die Amino-triazine [66d] mit Formaldehyd zu harzartigen Hochpolymeren (Versuch 98):



10 Monophosphatriazine nach Syntheseweg b

In eine NPNPN-Fünferkette wird mit N.N'-Diphenylformamidin unter Abspaltung von zwei Mol Anilin die Methingruppe einkondensiert (vgl. 5). Wird als Cyclisierungskomponente das Guanylphosphazen (vgl. 3) verwendet, so entsteht in 78proz. Ausbeute das 4-Dimethylamino-2-diphenyl-phosphatriazin 4 (Versuch 99) [60]:



4

Es kristallisiert in großen farblosen sechseckigen Plättchen und löst sich auch in unpolaren Lösungsmitteln gut, im Gegensatz zu den schwerlöslichen Monophosphatriazinen, die Derkach et al. isolierten [16] (vgl. A).

In den Kernresonanzspektren ist das Signal des Ringprotons wie das des Phosphoratoms zum Dublett aufgespalten (vgl. 8.2.1) während das Signal der Dimethylaminprotonen nur wenig verbreitert ist. Die Kopplung läßt sich im Gegensatz zu der bei den Aminodiphosphatriazinen 1d und 1f nicht mehr auflösen.

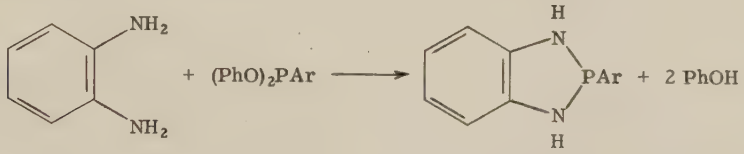
Tabelle 22 Spektren des 4-Dimethylamino-2-diphenyl-phosphatriazins

δ^1H-NMR (ppm)	a)	Kopplung	δ^{31}P-NMR (ppm)	a)	IR (cm^{-1})	b)	Zuordnung
CH -8.04	(2)	J_{PNCH} = 38.0 Hz	-26.4	(2)	1565-1368 sst	(6)	ωCN, νCH
Ph -7.43					1174 m	(1)	νPN
NMe_2 -3.07	c)				1125, 1116 st		νPC
					933, 833 st		νPNC

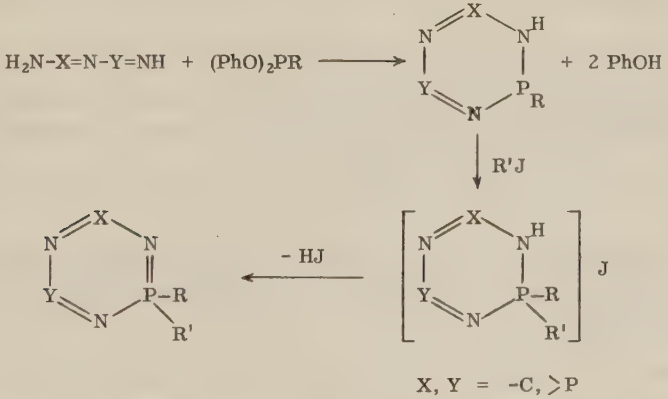
a) in Klammern: Multiplizität
b) in Klammern: Anzahl der Banden
c) verbreitert

11 Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene nach Syntheseweg e

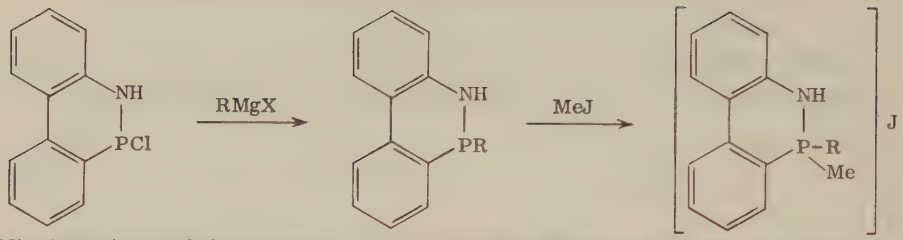
1963 beschrieben Pilgram et al. die Synthese cyclischer Diaminophosphine durch die Kondensation von o-Phenylendiamin mit Arylphosphoniten unter Abspaltung von zwei Mol Phenol [90]:



Dieses Reaktionsprinzip sollte auch zum Aufbau von Sechsringen geeignet sein (Syntheseweg e), die dann in die cyclischen Phosphazene überführt werden können:



Der zweite Reaktionsschritt stellt die Alkylierung eines Aminophosphins dar, die stets an dem im Vergleich zum Stickstoff nucleophileren Phosphor erfolgt [91]. Das entstehende cyclische Phosphazeniumsalz ließe sich mit NH_3 oder Alkoholat deprotonieren (vgl. 4.2). Die Synthese eines cyclischen Phosphazeniumsalzes durch Methylierung eines Aminophosphins ist bereits beschrieben [21]:



Mit einem Amino-diphosphazen (vgl. 2.2) sollte geprüft werden, ob sich die Kondensation mit Phosphoniten auch auf die Synthese von Cyclotriphosphazenen anwenden ließ. Dabei wurden Phosphonite bevorzugt, die eine Identifizierung der cyclischen Produkte im Kernresonanzspektrum erleichtern sollten.

11.1 Phosphonite

Alkyl-diphenylphosphonite $RP(OPh)_2$ sind mit R = Et [34c] und $ClCH_2$ [92], sowie einer Reihe höherer Alkylreste beschrieben. Das bisher unbekannte Methyl-diphenylphosphonit (R = Me) wurde entsprechend der Synthese des Äthylphosphonits gewonnen:

$$MePCl_2 + 2\ PhOH + 2\ Pyr \longrightarrow MeP(OPh)_2 + 2\ Pyr\ HCl$$

Das Dimethylamino-diphenylphosphonit wurde thermisch aus $P(NMe_2)_3$ mit zwei Mol Phenol dargestellt [34d] und durch fraktionierte Destillation von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ PhOH \longrightarrow Me_2NP(OPh)_2 + 2\ Me_2NH$$

Die Phosphonite sind wie das Triphenylphosphit [34e] farblose, ölige stark lichtbrechende Flüssigkeiten. Sie zersetzen sich an feuchter Luft rasch unter Abspaltung von Phenol und sind sehr oxydationsempfindlich. Ihre IR-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig von dem des Triphenylphosphits. Im ^1H-NMR-Spektrum wird das Signal der α-Protonen in R durch P-H-Kopplung zum Dublett aufgespalten, das ^{31}P-NMR-Signal entsprechend zum Multiplett.

Tabelle 23 Spektren der Phosphonite $RP(OPh)_2$

R	δ ^{1}H-NMR (ppm)	a)	Kopplung (Hz)	δ ^{31}P-NMR (ppm)	a)	IR (cm^{-1})	b)	Zuordnung
Me	-0.88	(2)	J_{PCH} = 10.3	-178.5	(4)	3030-2950	(2)	νCH
						1600-1580	(1)	ωCC
						1490-1480	(1)	
Et	CH_2 -1.75	(m)	J_{PCH} = 8	-182.0		1300-1100	(3-4)	νPOC
						1070-1000	(3)	δCH
	CH_3 -1.07	(m)	J_{PCCH} = 16			950- 820	(6)	νPOC, PC
			J_{HCCH} = 7			760	(2)	γCH
						720- 715	(1)	
NMe_2	-2.62	(2)	J_{PNCH} = 9.5	-138.5		690	(1)	νCP, ΓCC

a) in Klammern: Multiplizität, b) in Klammern: Anzahl der Banden

11.2 Umsetzung des Tetraphenyl-amino-diphosphazens mit Phosphoniten

Als Produkt der Kondensation von Methyl-diphenyl-phosphonit mit dem Amino-diphosphazen (Versuch 100) war ein Cyclotriphosphazadien 5, R = CH_3 zu erwarten. Das Reaktionsprodukt entsprach ihm in seiner Zusammensetzung, nicht jedoch in seiner geringen Oxydierbarkeit. Es wird durch Luftsauerstoff nicht verändert. Auch seine Spektren waren nicht mit dieser Struktur vereinbar.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum besteht das Signal der Methylprotonen aus einem symmetrischen Dodezett (Abb. 5). Es ist gegenüber dem des $MeP(OPh)_2$ um 0.69 ppm zu tieferem Feld verschoben, gleichzeitig hat sich die dominierende Kopplung von J_{PCH} = (+) 10.3 auf (-)15.1 verstärkt, wie man es in dieser Größenordnung allgemein beim Übergang vom dreifach zum vierfach koordinierten Phosphor findet [93,94]. Bei tiefem Feld erscheint ein Dublett mit Multiplettstruktur und einer Kopplungskonstanten von 509 Hz, wie sie nur einer unmittelbaren PH-Kopplung zuzuordnen ist (vgl. Abb. 6). Seine Lage bei -7.58 ppm entspricht der des PH-Signals in sekundären Phosphiten.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint ein Signal des phenylsubstituierten Phosphors bei -12.9 ppm und ein Dublett des wasserstoffsubstituierten Phosphors bei -6.9 ppm mit der Kopplungskonstanten von 509 Hz, im Intensitätsverhältnis 2:1. Die chemische Verschiebung beider Signale entspricht der eines Cyclophosphazen-Phosphors. Das IR-Spektrum enthält bei 2360 und 2310 cm^{-1} scharfe Banden, die keinesfalls mehr NH- (vgl. 8.2.3) sondern PH-Schwingungen zuzuordnen sind [95]. Alle Befunde beweisen eindeutig, daß bei der Reaktion nicht 5 sondern das tautomere 6a entstanden ist.

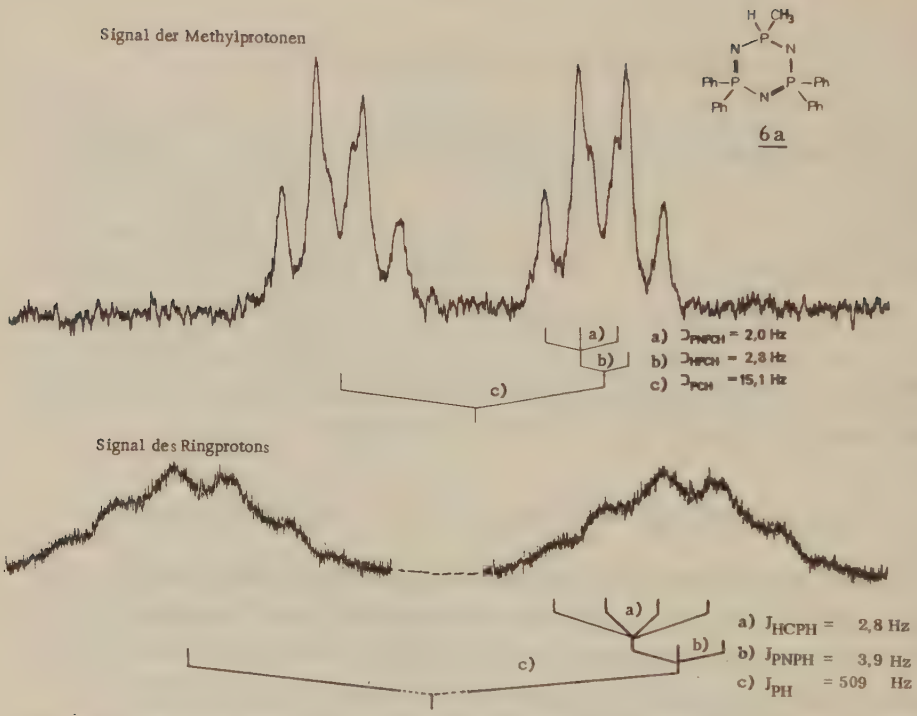
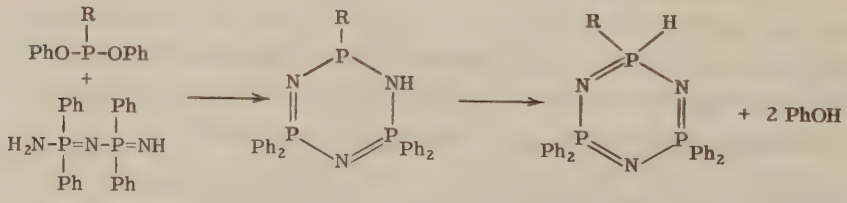


Abb. 5 ^{1}H-NMR-Spektrum des wasserstoffsubstituierten Cyclophosphazens 6a

Allgemein liefert die Kondensation des Tetraphenyl-amino-diphosphazens mit Diphenylphosphoniten durch spontane Tautomerisierung des zunächst entstehenden Cyclotriphosphazadiens das wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazen 6:

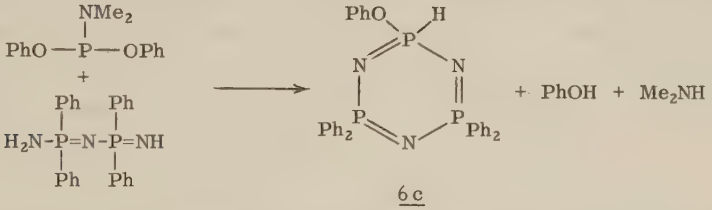


5 6

	R	Versuch
6a	Me	100
6b	Et	101
6c	PhO	102

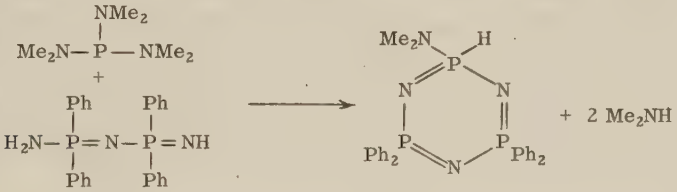
Die beiden Komponenten werden im Vakuum verschmolzen. Dabei destilliert das abgespaltene Phenol in die Vorlage. Aus dem Rückstand lassen sich die Cyclophosphazene kristallin isolieren.

Bei der Kondensation mit dem Aminophosphonit (R = NMe_2) wird neben dem Phenol zugleich Dimethylamin abgespalten und nicht 6, R = NMe_2, sondern wieder 6c isoliert (Versuch 103):



6c

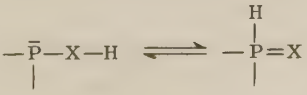
Entweder wird das Dimethylamin vom im Reaktionsgemisch anwesenden Phenol verdrängt, oder bei der Kondensation bevorzugt abgespalten, vgl. [96]. Deshalb lag es nahe, die Darstellung von 6, R = NMe_2 mit $P(NMe_2)_3$ zu versuchen (Versuch 104):



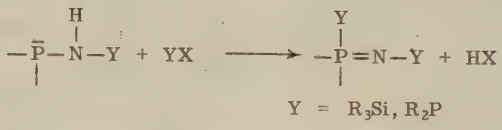
Dabei wurde das Amino-diphosphazen in $P(NMe_2)_3$ unter Rückfluß gekocht, bis nur noch wenig Dimethylamin entwich. Das Reaktionsprodukt jedoch bestand aus einem uneinheitlichen polymeren braunen Harz, in dessen Spektren jedes Anzeichen fehlt, daß ein wasserstoffsubstituiertes Cyclophosphazen mitentstanden ist: Im IR-Spektrum fehlt die PH-Bande, im ^{1}H-NMR-Spektrum das Signal eines PH-Protons; im Bereich der N-Methylprotonen tauchen mehrere Signale auf, jedoch ist kein Dublett mit Multiplettstruktur enthalten, wie es für den Ring zu erwarten wäre (vgl. oben).

11.3 Diskussion der NH ⟶ PH-Tautomerisierung

Während das Tautomeriegleichgewicht



für X = O in fast allen Fällen ausschließlich auf der rechten Seite liegt, sind alle bisher dargestellten Phosphor(III)-amino- und -iminoverbindungen (X = N-) nur in der NH- nicht in der Phosphazen-Form beständig [97,98,99], die cyclischen eingeschlossen [21,90,93]. Bei Reaktionen, in denen ein H-Phosphinimin als Reaktionsprodukt zu erwarten ist, wird stets nur das Aminophosphin isoliert [95], wie es bereits von H. Staudinger postuliert wurde [100]. Dagegen ist die Zweitsubstitution eines Aminophosphins mit einem Silyl- oder Phosphino-Rest in einigen Fällen mit einer Umlagerung zum Phosphazen verbunden [97,99], vgl. aber [101].



Die voranstehend erhaltenen Cyclophosphazene 6 sind somit die ersten und bisher einzigen PH-Phosphazene und es stellt sich die Frage, wie ihre Ausnahmestellung zu begründen ist. Das Phosphazan/Phosphazen-Gleichgewicht sollte zunächst einmal durch das Basizitätsverhältnis zwischen P und N bestimmt sein. In 5 ist der Phosphinphosphor mit dem Stickstoff, der Aminostickstoff mit dem Phosphor einer Phosphazengruppierung verknüpft, was sich basizitäts- bzw. aciditätssteigernd, also die Phosphazenform begünstigend auswirken könnte. Um die Auswirkung eines aciditätssteigernden Substituenten am Stickstoff zu überprüfen, versuchten wir ein Tosylamino-phosphin darzustellen (Versuch 105):

$$TosNH_2 + P(OPh)_3 \not\longrightarrow TosNH\text{-}P(OPh)_2 \overset{?}{\rightleftharpoons} TosN{=}PH(OPh)_2$$

Die Komponenten setzten sich jedoch nicht um.

Eine sich aufdrängende Möglichkeit, die Ausnahmestellung zu begründen, liegt im Einbau der betrachteten Phosphazan/Phosphazen-Gruppierung in ein cyclisches Phosphazen-Bindungssystem, dessen Symmetrisierung mit einem Energiegewinn verbunden ist [14].

Aussagen über die das Gleichgewicht beeinflussenden Faktoren werden erst möglich sein, wenn eine größere Anzahl verschieden substituierter Vertreter vorliegt.

11.4 Spektren

Die charakteristischen Bandenbereiche der IR-Spektren sind in Tabelle 24 enthalten. Die Erhöhung der PH-Frequenz in 6c (R = OPh) im Vergleich zu 6a, 6b (R = Alk) läßt auf eine festere PH-Bindung schließen, die sich auch in der höheren PH-Kopplungskonstanten äußert (vgl. unten). In den ^{1}H-NMR-Spektren ist das Signal des phosphorständigen Protons charakteristisch, das durch die direkte PH-Kopplung zum Dublett aufgespalten ist. Allgemein lassen sich die Werte für die Kopplungskonstante J_{PH} in guter Näherung aus den Elektronegativitäten χ_S der außer dem Wasserstoff an den Phosphor gebundenen Substituenten nach einer aus 10 Vergleichswerten gemittelten Beziehung abschätzen [102]. (Vgl. Abb. 6)

$$J_{PH} \approx 100\ (\sum \chi_S - 3) \quad \text{(Hz)}$$

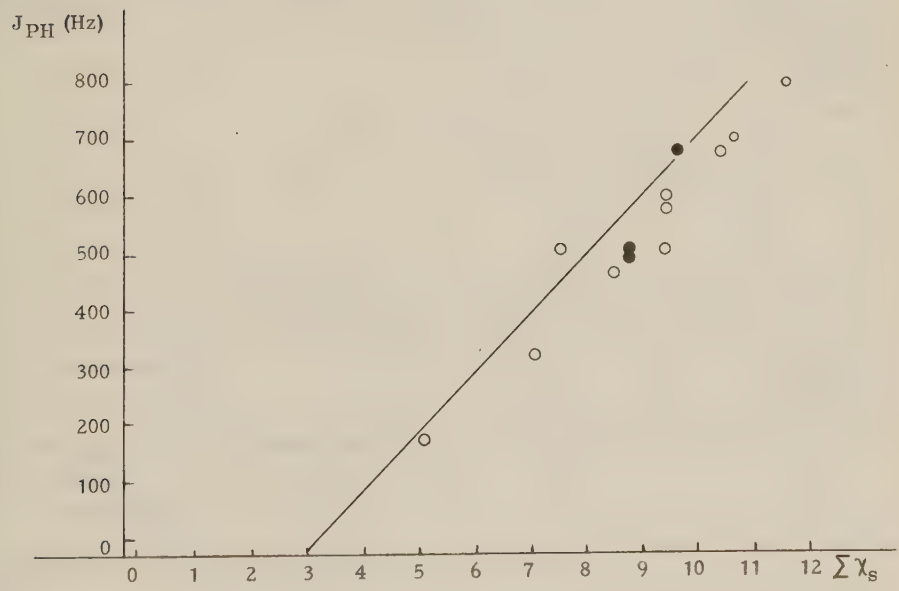
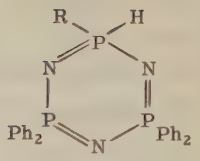


Abb. 6 Zusammenhang der PH-Kopplung und der Substituentenelektronegativität

Die Übereinstimmung der danach für 6 errechneten mit den gemessenen Werten (Tabelle 24) kann als weitere Bestätigung der Struktur gelten. Das Signal des PH-Protons wird weiterhin durch die Kopplung mit den beiden entfernten Phosphoratomen

Tabelle 24 Spektren der wasserstoffsubstituierten Cyclotriphosphazene



6

R	Me (6a)	Et (6b)	PhO (6c)
IR-Spektren (cm^{-1})			
ν PH [95]	2360 m 2310 Sch	2350 m 2300 Sch	2410 m 2350 Sch
ω PN [32]	1190 sst 1170 sst 1160 Sch	1185 sst 1175 sst 1140 Sch	1180 sst 1160 Sch 1140 st
ν PN [32]	860 m	855 m	855 Sch
Chemische Verschiebung (ppm)			
^{31}P (Ph_2P)	-12.9	-15.5	-14.5
(RHP)	- 6.9 (2)	-12.5 (2)	- 5.8 (2)
^{1}H (PH)	- 7.65 (2·3·4)	- 7.58 (2·3·3)	- 7.36 (2·3)
(Ph)	- 7.40	- 7.42	- 7.37
(R)	- 1.57 (2·2·3)	- 1.72 (m) (CH_2) - 1.03 (2·3) (CH_3)	- 7.05
Spin-Spin-Kopplungen (Hz)			
J_{PH}	509 ber. 574 ($\sum\chi_s$ = 8.74)	506 ber. 574 ($\sum\chi_s$ = 8.74)	676 ber. 671 ($\sum\chi_s$ = 9.71)
J_{PNPH}	3.9	4.6 (?)	10.0
J_{HCPH}	2.8	6.4 (?)	
J_{PCH}	15.1	~14	
J_{PNPCH}	2.0	1.8 (?)	
J_{HCCH}		~ 7	
J_{PCCH}		~22	

zum Triplett, und mit den Alkyprotonen zum Multiplett aufgespalten (vgl. 11.2). Das ohnehin intensitätsschwache Signal läßt sich im Spektrum von 6b nicht mehr genügend auflösen.

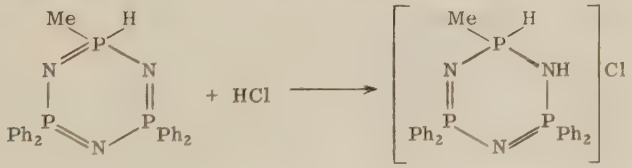
Im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint das Dublett des wasserstoffsubstituierten und das Signal des phenylsubstituierten Phosphors im Intensitätsverhältnis 1:2 (vgl. Tabelle 24).

11.5 Reaktionen

Die wasserstoffsubstituierten Cyclophosphazene sind wohlkristallin und lösen sich auch in unpolaren Lösungsmitteln, 6a sogar in Pentan. Sie sind gegen Luftsauerstoff stabil und werden von Jodlösungen in etwa 5 bis 10 Sekunden oxydiert.

11.5.1 Protonierung

Mit einer stöchiometrischen Menge HCl in CH_2Cl_2 wird 6a protoniert (Versuch 106), ohne daß diese Störung eine Wanderung des phosphorständigen Protons mit sich bringt.

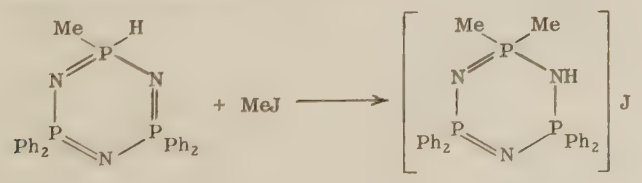


6a

Die Struktur des Reaktionsproduktes wird durch die Spektren belegt: Im IR-Spektrum erscheint eine breite NH-Bande bei 2500 und eine PH-Bande bei 2340 cm^{-1}; die PN-Frequenz ist gegenüber 6a um etwa 40 cm^{-1} gestiegen [79] (vgl. 8.2.3). Im ^1H-NMR-Spektrum ist gegenüber 6a das Signal des phosphorgebundenen Protons erwartungsgemäß zu niedrigerem Feld verschoben und stärker aufgespalten (vgl. 11.4; Tabelle 25).

11.5.2 Methylierung

Methyljodid addiert sich langsam an 6a (Versuch 107):



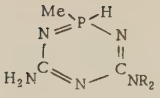
6a

7a ähnelt in seinen Eigenschaften dem Melamin [66e]. Es fällt bei der Synthese amorph an und läßt sich bei 200-220° und 0.1 Torr, wenn auch unter teilweiser Zersetzung, sublimieren. Es löst sich nicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht jedoch in Wasser, aus dem es mit Aceton zu großen sechseckigen Plättchen oder langen Nadeln als Dihydrat gefällt werden kann.

7b wird als glasiger Festkörper isoliert, der bei 30-40° zu erweichen beginnt und keine Neigung zur Kristallisation hat. Aus warmen Lösungen in Benzol oder Acetonitril fällt es beim Abkühlen amorph aus. Es läßt sich im Vakuum destillieren, konnte dabei jedoch auch nach mehrfacher Destillation nicht ganz rein erhalten werden. Im Massenspektrum erscheint neben dem Molekülsignal mit m = 173 das des Phenols mit m = 94; als Molekelbruchstücke wurden unter anderem Me_2N mit m/e = 44, MePH mit m/e = 47 und die Molekülrümpfe M-44 und M-15 identifiziert.

Die Struktur von 7 wird durch die Spektren gesichert: Im IR-Spektrum erscheint eine scharfe PH-Bande bei 2320-2330 cm^{-1} und die Kernresonanzspektren enthalten Signal und Kopplungen des phosphorständigen Protons (vgl. Tabelle 26). Auch Biguanide kondensieren also mit einem Phosphonit unter NH ⟶ PH-Tautomerisierung (vgl. 11.3). Die Beweglichkeit des phosphorständigen Protons ist gering. 7a, das in Wasser löslich ist, tauscht damit dieses Proton nicht in einem ähnlichen Maß aus wie etwa phosphorige Säure [103]. Andernfalls müßte sein NMR-Signal in wäßriger Lösung im H_2O-Signal aufgehen. Auch ein anzunehmendes Gleichgewicht der Phosphazen- mit der Phosphazan-Form kann somit nicht sonderlich mobil sein.

Tabelle 26 Kernresonanzspektren der wasserstoffsubstituierten Monophosphatriazine 7



7

R	H (7a)	Me (7b)
Chemische Verschiebung (ppm)		
^{31}P	-24.6 (2·4)	-29.0 (2·4)
^{1}H (PH)	-7.17 (2·4)	-7.66 (2·4)
(R)	-	-2.97 (2)
(Me)	-1.33 (2·2)	-1.55 (2·2)
Spin-Spin-Kopplung (Hz)		
J_{PH}	508	512
J_{PCH}	14.0	14.0
J_{HCPH}	1.7	2.2
J_{PNCNCH}		0.4

C. Experimenteller Teil

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit, namentlich Herrn Dr. H. Brecht und Herrn K. Schumann für die Aufnahme und Anregungen zur Interpretation der ^{31}P- und 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektren.

Ferner danke ich den Herren P. Wendt, W. Diehl, H. Sedlmeier und U. Sezer für die präparative Hilfe bei der Darstellung der Cyclisierungskomponenten und ihrer Derivate und Herrn H. Eiletz, der bei der Untersuchung der Reaktion der Diphosphatriazine beteiligt war, sowie Frl. C. Lubitz, Herrn U. Türk und Herrn U. Gellert für die Darstellung von Ausgangsverbindungen.

Für die magnetischen Messungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. W. Gretner, für die Aufnahme der Tieftemperaturspektren Herrn H. Huber und des Massenspektrums Herrn M. Fochler.

Dank gebührt auch Frau M. Pessey für die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der zahlreichen Verbrennungsanalysen und Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren.

Dem Verband der chem. Industrie danke ich für ein Examensstipendium.

1 Analysen und Spektren

C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt, Molekulargewichte osmometrisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden an Nujol- und Hostaflon-Suspensionen mit Perkin-Elmer Infracord, IR 157 und IR 21 Spektrophotometern aufgenommen, die ^{31}P-NMR-Spektren an einem Varian-HR-100-Gerät bei 40.5 MHz. Verschiebungen sind in ppm, bezogen auf 85proz. H_3PO_4 zu niedrigeren Feldstärken hin als negativ angegeben. Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden an Varian-A-60- und -HR-100-Geräten bei 60 bzw. 100 MHz vermessen. Verschiebungen sind in ppm gegen TMS als internem Standard zu niedrigeren Feldstärken hin als negativ angegeben.

2 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Merck-Molekularsieb 4 A absolutiert.

$N(Ph_2PCl)_2Cl$ wurde durch die Reaktion von Ph_2PCl_3 (aus Ph_2PCl und Cl_2) mit NH_4Cl dargestellt [27],

$N(Ph_2PNH_2)_2Cl$ durch Ammonolyse von Ph_2PCl_3 [28];

$N(Ph_2PNH)_2H$ wurde daraus mit $NaOCH_3$ freigesetzt [6].

Me_2PSBr wurde durch Bromierung des $(Me_2PS)_2$ gewonnen, das durch die Reaktion von MeMgBr mit $PSCl_3$ hergestellt wurde [34b],

Ph_2PSCl wurde in einer Friedel-Crafts-Reaktion durch Phenylierung von $PSCl_3$ erhalten [104], Ph_2PSNH_2 daraus durch Ammonolyse [106].

t.-BuOK wurde bei der Umsetzung von trockenem t.-BuOH mit Kalium aus der eingeengten Lösung durch Zusatz von Äther in feinen farblosen Nadeln rein gewonnen und mußte nicht erst sublimiert werden.

Diazomethan wurde nach Gattermann aus N-Nitrosomethylharnstoff dargestellt [105],

Amidine wurden durch $NaOCH_3$ aus den Amidiniumchloriden gewonnen, die aus den Nitrilen leicht zugänglich sind [57]. Das Benzamidiniumchlorid fällt bei der Synthese als Dihydrat an und wurde durch dreistündiges Erwärmen auf 120° bei 0.1 Torr entwässert.

Entsprechend wurden die Guanidine aus ihren Salzen mit $NaOCH_3$ freigesetzt.

$HC(NPh)_2H$ wurde mit NH_3 aus dem $HC(NHPh)_2Cl$ freigesetzt, das aus Formanilid durch die Reaktion mit $PhSO_2Cl$ und $PhNH_2$ dargestellt wurde.[107]

Die Biguanide wurden mit $NaOCH_3$ aus ihren Salzen freigesetzt, die bei der Reaktion von Dicyandiamid mit Ammoniumsalzen dargestellt wurden [34f].

$P(OPh)_3$ wurde aus PCl_3 und PhOH gewonnen [34e],

$EtP(OPh)_2$, aus $EtPCl_2$, PhOH und Pyridin in Äther [34c].

Entsprechend wurde das bisher nicht beschriebene $MeP(OPh)_2$ dargestellt:
In eine Lösung von 110 g (1.17 Mol) Phenol und 100 g (1.27 Mol) Pyridin in 600 ml Äther wurden unter N_2, Eiskühlung und gutem Rühren in 2 Stdn. 68.0 g (580 mMol) $MePCl_2$ in 150 ml Äther eingetropft. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Pyridiniumchlorid abgefrittet. Das Filtrat wurde eingeengt und im Vakuum fraktioniert. Als Hauptfraktion destillierten 115 g (85 %) $MeP(OPh)_2$ bei $88\text{-}89^0{}_{0.06}$ als viskoses stark lichtbrechendes Öl in die Vorlage.

$C_{13}H_{13}O_2P$ (232.2)	Ber.	C	67.24	H	5.64	
	Gef.	C	67.51	H	5.88	

$Me_2NP(OPh)_2$ ist noch nicht beschrieben und wurde in Analogie zu einer gegebenen Vorschrift [34d] dargestellt:
55.0 g (338 mMol) $P(NMe_2)_3$ [108], gewonnen aus PCl_3 und Me_2NH, wurden mit 63.7 g (676 mMol) Phenol 15 Stdn. auf 80^0 erwärmt. Dabei entwich Me_2NH. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Als Hauptfraktion destillierten 34.0 g (30 %) $Me_2NP(OPh)_2$ bei $140^0{}_{0.1}$ in die Vorlage.

3 Cyclisierungskomponenten mit PNP-Gerüst

3.1 Das Tetramethyl-diphosphornitrid-System

3.1.1 Darstellung von $N(Me_2PS)_2H$

Versuch 1 Darstellung von Me_2PSNH_2

In eine Lösung von 81.4 g (470 mMol) Me_2PSBr in 500 ml Äther wurde trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet und das NH_4Br abfiltriert (43.5 g). Beim Einengen des Filtrats kristallisierten farblose seidige Nadeln; aus Benzol Schmp. $99\text{-}101^0$; Sdp.$_{706}$ $273\text{-}275^0$ (Zers.). Ausbeute 47.1 g (92 %).

C_2H_8NPS (109.1)	Ber.	C	22.01	H	7.39	N 12.84
	Gef.	C	22.34	H	7.57	N 12.57

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 114

Versuch 2 Basische Kondensation von Me_2PSBr und Me_2PSNH_2

In eine Suspension von 76.8 g (705 mMol) Me_2PSNH_2 und 182 g (1.63 mMol) t.-BuOK in 500 ml Äther wurden bei 20^0 unter starkem Rühren langsam 121 g (700 mMol) Me_2PSBr in 300 ml Äther getropft, dann HCl eingeleitet, Äther und Butanol abdestilliert und aus dem Rückstand die Kaliumhalogenide mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 95 g (67 %); farblose Plättchen aus Wasser; Schmp. 178^0.

$C_4H_{13}NP_2S_2$ (201.2)	Ber.	C	23.87	H	6.51	N 6.96
	Gef.	C	24.06	H	6.46	N 6.85

Mol.-Gew. (Aceton) 228

Versuch 3 Thermische Kondensation von Me_2PSNH_2

3.0 g (27.5 mMol) Me_2PSNH_2 wurden unter N_2 30 Min. auf 260-300° erhitzt. Es entwichen NH_3 und wenig H_2S. Der Rückstand wurde aus Wasser zu farblosen Plättchen umkristallisiert. Schmp. 177.5°. Ausbeute 1.95 g (71%), durch das IR-Spektrum als $N(Me_2PS)_2H$ identifiziert (V. 2).

Bei der Thermolyse von Me_2PSNH_2 und der basischen Kondensation mit Me_2PSBr entsteht $N(Me_2PS)_2H$.

3.1.2 Salze

Versuch 4 Darstellung des Natriumsalzes

1.0 g (5.0 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 20 ml Methanol wurde mit 1.33 ml 3.75m NaOMe-Lösung versetzt und das Methanol abdestilliert. Das zurückbleibende farblose hochviskose Öl enthält nach IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum 1 Mol MeOH, das auch bei 50° und 0.3 Torr nicht abgegeben wird. Ausbeute 1.05 g (95%). Bei Zutritt feuchter Luft, rascher beim Durchrühren mit wassergesättigtem Äther kristallisierte es zum Dihydrat in farblosen Nadeln vom Schmp. 112°.

$Na \cdot C_4H_{12}NP_2S_2 \cdot 2H_2O$ (259.2)	Ber.	C	18.53	H	6.22	N 5.40
	Gef.	C	18.71	H	6.23	N 5.39

Aus einer Lösung des Öls in THF kristallisierten bei Ätherzusatz kleine farblose Würfel vom Schmp. 103-104°, deren IR-Spektrum mit dem des Dihydrats identisch ist und deren Analysenwerte am besten auf ein Monohydrat zutreffen.

$Na \cdot C_4H_{12}NP_2S_2 \cdot H_2O$ (241.2)	Ber.	C	19.92	H	5.85	N 5.82
	Gef.	C	20.81	H	6.20	N 5.73

$N(Me_2PS)_2H$ wird mit NaOMe in ein öliges Methanoladdukt des Na-Salzes, bei Feuchtigkeitszutritt in dessen Hydrate überführt.

Versuch 5 Darstellung des Ammoniumsalzes

In eine Lösung von 100 mg (0.5 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde NH_3 geleitet und das Lösungsmittel im NH_3-Strom vertrieben. Der kristalline Rückstand gibt bereits bei Raumtemp. NH_3 ab und schmilzt am Schmp. von $N(Me_2PS)_2H$ bei 177°.

Mit NH_3 entsteht aus $N(Me_2PS)_2H$ das instabile Ammoniumsalz.

3.1.3 Chelate

Versuch 6 Darstellung des Hg-Chelats

1.0 g (5.0 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ wurden mit 880 mg (2.5 mMol) Quecksilberdiphenyl bei 0.1 Torr und 130° verschmolzen, bis kein Benzol mehr abdestillierte. Der Rückstand kristallisierte aus Benzol in farblosen Würfeln, Schmp. 190-195°, Dunkelfärbung ab 150°.

$C_8H_{24}HgN_2P_4S_4$ (601.1)	Ber.	C	15.99	H	4.02	N 4.66
	Gef.	C	16.33	H	4.17	N 4.79

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 580.

$N(Me_2PS)_2H$ kondensiert mit $HgPh_2$ unter Benzolabspaltung zum Hg-Chelat.

Versuch 7 Darstellung des Ni-Chelats

2.36 g (11.7 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ wurden mit 1.50 g (5.85 mMol) Nickelacetylacetonat bei 0.2 Torr und 140-160° verschmolzen, bis kein Acetylaceton mehr entwich. Der Rückstand kristallisierte aus CH_2Cl_2/Äther zu dunkelolivgrünen Tafeln und Polyedern vom Schmp. 190-195°; Schwarzfärbung ab 170°.

$C_8H_{24}N_2NiP_4S_4$ (459.2)	Ber.	C	20.92	H	5.27	N 6.10
	Gef.	C	20.85	H	5.17	N 6.32

$N(Me_2PS)_2H$ reagiert mit $Ni(acac)_2$ unter Verdrängung des Acetylacetons zum Ni-Chelat.

Das magnetische Moment des Komplexes wurde am Kristall auf der magnetischen Waage bei 300°K zu 3.18 BM, bei 77°K zu 3.16 BM und an Lösungen in $CHCl_3$ bei 35°C und einer Konzentration von 10.5 mg/ml (ΔHz = 10.3) zu 3.75 BM oder von 9.8 mg/ml (ΔHz = 10.3) zu 3.66 BM bestimmt. Als Durchschnittswert ergibt sich daraus ein magnetisches Moment von 3.44 BM.

Versuch 8 Anlagerung von Pyridin an das Ni-Chelat

500 mg (1.1 mMol) $Ni[N(Me_2PS)_2]_2$ wurden in 1 ml Pyridin gelöst. Bei Zusatz von 0.5 ml Äther kristallisierten grasgrüne Spieße vom Schmp. 160°, ab 115° Braun-, dann Grünfärbung; Ausbeute 500 mg (73%).

$C_8H_{24}N_2NiP_4S_4 \cdot 2\,C_5H_5N$ (617.4)	Ber.	C	35.02	H	5.55	N 9.08
	Gef.	C	33.16	H	5.44	N 8.21

Aus einer konz. Lösung des Ni-Chelats in Pyridin läßt sich das Dipyridinaddukt nicht rein isolieren, da es sehr leicht zerfällt.

250 mg des Dipyridinadduktes wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Bei Zusatz von 5 ml Äther schieden sich aus der grünen Lösung hellbraune Würfel ab vom Schmp. 160°, ab 115° Grünfärbung.

$C_8H_{24}N_2NiP_4S_4 \cdot C_5H_5N$ (538.3)	Ber.	C	29.01	H	5.43	N 7.81
	Gef.	C	29.36	H	5.51	N 7.32

Das Dipyridinaddukt verliert in Lösung beim Verdünnen Pyridin unter Bildung des Monopyridinadduktes.

Beim Auswaschen des Monopyridinadduktes mit Äther entstand hellgrünes Pulver, das nach seinem IR-Spektrum als solvatfreies Ni-Chelat identifiziert wurde (V. 7).

Auch das Monopyridinaddukt gibt sehr leicht Pyridin ab unter Rückbildung des Ni-Chelats.

3.1.4 Methylester

Versuch 9 Darstellung des Monomethylesters

2.0 g (10.0 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 15 ml THF wurde mit einem geringen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung tropfenweise versetzt. Nach beendeter N_2-Entwicklung wurde die Lösung stark eingeengt und mit Äther überschichtet. Große farblose Polyeder und sternförmig verfilzte Nadeln kristallisierten aus der Lösung. Schmp. 72-74°, Ausbeute 1.85 g (86%).

$C_5H_{15}NP_2S_2$ (215.3)	Ber.	C	27.89	H	7.02	N 6.50
	Gef.	C	28.18	H	7.02	N 6.60

Mol.-Gew. (Benzol) 218

Der Ester löst sich sehr leicht in CCl_4, CH_2Cl_2 und THF, wenig in Äther und schwer in Pentan. Er besitzt leichten Mercaptangeruch.

Diazomethan methyliert $N(Me_2PS)_2H$ zum Monomethylester.

Versuch 10 Darstellung von $N(Me_2PSMe)_2J$

2.15 g (10.0 mMol) $Me_2P(S)NMe_2PSMe$ in 60 ml CH_2Cl_2 wurden mit 1.42 g (10.0 mMol) Methyljodid versetzt und 24 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Einengen der gelblichen Lösung und Überschichten mit Äther kristallisierten große farblose Polyeder vom Schmp. 70-72°. Ausbeute 2.93 g (82%).

$C_6H_{18}NP_2S_2 \cdot J$ (357.1)	Ber.	C	20.17	H	5.04	N 3.95
	Gef.	C	20.35	H	4.94	N 4.04

Die Auswertung eines ^{1}H-NMR-Spektrums ergab, daß die Reaktion nach 10 Min. zu 60% abgelaufen war.

Versuch 11 Umsetzung des Na-Salzes mit Methyljodid .

2.0 g (10.0 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 80 ml Methanol wurde zunächst mit 2.65 ml 3.75m NaOMe-Lösung, dann mit 1.24 ml (2.85 g, 20.0 mMol) Methyljodid versetzt. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende trübe Öl wurde durch IR- und ^{1}H-NMR-Spektren als $N(Me_2PSMe)_2J$ identifiziert (V. 10).

Versuch 12 Isolierung des $N(Me_2PSMe)_2^+$ als Tetraphenyloborat

Das ölige $N(Me_2PSMe)_2J$ wurde in wenig Methanol aufgenommen und mit einem Überschuß $NaBPh_4$ in Methanol versetzt. Es schieden sich farblose Kristalle ab. Schmp. 194-196°, bei 222° Zers..

$C_6H_{18}NP_2S_2 \cdot C_{24}H_{20}B$ (549.5)	Ber.	C	65.56	H	6.97	N 2.55
	Gef.	C	65.39	H	6.93	N 2.76

Bei der Umsetzung von $Me_2P(S)NMe_2PSMe$ oder $NaN(Me_2PS)_2$ mit MeJ entsteht $N(Me_2PSMe)_2J$, das sich in ein Tetraphenyloborat überführen läßt.

3.1.5 Halogenide

Versuch 13 Darstellung von $N(Me_2PCl)_2Cl$

In eine Suspension von 29.3 g (146 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 200 ml CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung sehr langsam trockenes Chlor geleitet. Die zunächst entstehende klare Lösung trübte sich bald unter Abscheidung von Schwefel. Sobald sich die Lösung durch entstandene Schwefelchloride orange zu färben begann, wurde die Reaktion abgebrochen und der Schwefel entfernt. Aus dem eingeengten und mit Äther überschichteten Filtrat kristallisierten lange farblose Nadeln vom Schmp. 157°, Zers. ab 245°. Ausbeute 33.6 g (95 %).

$C_4H_{12}Cl_2NP_2 \cdot Cl$ (242.5)	Ber.	C	19.81	H	4.98	N 5.78
	Gef.	C	19.91	H	5.08	N 5.89

Bei der Chlorierung von $N(Me_2PS)_2H$ entsteht $N(Me_2PCl)_2Cl$.

Versuch 14 Darstellung von $N(Me_2PBr)_2Br$

In eine Lösung von 2.0 g (10.0 mMol) $N(Me_2PS)_2H$ in 80 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0° langsam 8.0 g (50 mMol) Brom in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Die orangegelbe Lösung wurde eingedampft, der gelbe Rückstand aus Nitromethan zu gelben Plättchen umkristallisiert. Sie zersetzen sich ab 83°, ohne zu schmelzen. Ausbeute 600 mg (16 %).

$C_4H_{12}Br_2NP_2 \cdot Br$ (375.8)	Ber.	C	12.78	H	3.21	N 3.72
	Gef.	C	12.44	H	3.09	N 3.59

$N(Me_2PS)_2H$ wird zum $N(Me_2PBr)_2Br$ bromiert, das nur in schlechter Ausbeute rein zu isolieren ist.

3.1.6 Kalium-imidodiphosphinat

Versuch 15 Reaktion von $N(Me_2PCl)_2Cl$ mit K_2CO_3

3.5 g (14.5 mMol) $N(Me_2PCl)_2Cl$ in 300 ml CH_2Cl_2 wurden mit 20 g K_2CO_3 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde dann filtriert und der Rückstand mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Aus den vereinten Filtraten kristallisierten beim Eindampfen und Zusatz von Äther seidige Nadeln vom Schmp. 253-254°. Ausbeute 1.2 g (37 %).

$K \cdot C_4H_{12}NO_2P_2$ (207.2)	Ber.	C	23.19	H	5.84	N 6.76
	Gef.	C	22.40	H	5.94	N 6.09

$N(Me_2PCl)_2Cl$ setzt sich mit K_2CO_3 zum $K[N(Me_2PO)_2]$ um.

3.1.7 Amino-diphosphazen

Versuch 16 Darstellung von $N(Me_2PNH_2)_2Cl$

In eine Lösung von 6.8 g (28.0 mMol) $N(Me_2PCl)_2Cl$ in 150 ml CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet. Das entstandene NH_4Cl wurde abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Aus wenig CH_2Cl_2 lange seidige Nadeln vom Schmp. 108-109°. Ausbeute 3.63 g (64 %).

$C_4H_{16}N_3P_2 \cdot Cl$ (203.6)	Ber.	C	23.60	H	7.92	N 20.64
	Gef.	C	23.47	H	7.93	N 20.62

Versuch 17 Überführung des $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ in das Tetraphenyloborat

Eine heiße Lösung von 500 mg (2.5 mMol) $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ in 5 ml Methanol wurde mit einer heißgesättigten methanolischen Lösung von $NaBPh_4$ im Überschuß versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten perlmuttschimmernde Plättchen vom Schmp. 229°.
Ausbeute 900 mg (75 %).

$C_4H_{16}N_3P_2 \cdot C_{24}H_{20}B$ (487.4)	Ber.	C	69.00	H	7.45	N 8.62
	Gef.	C	68.24	H	7.38	N 8.92

Aus dem $N(Me_2PCl)_2Cl$ entsteht mit NH_3 das $N(Me_2PNH_2)_2Cl$, das sich leicht in das $N(Me_2PNH_2)_2BPh_4$ überführen läßt.

Versuch 18 Freisetzen des $N(Me_2PNH)_2H$

2.5 g (12.3 mMol) $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ in 5 ml Methanol wurden mit 3.3 ml 3.75m NaOMe-Lösung versetzt. Das NaCl wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 20° eingedampft. Es blieb ein gelbliches Öl zurück. Ausbeute 2.0 g (97 %).
Aus $N(Me_2PNH_2)_2Cl$ wird sehr leicht mit NaOMe das $N(Me_2NH)_2H$ freigesetzt. Es wurde nicht rein isoliert, kann jedoch in der beschriebenen Form zur Cyclisierung verwendet werden.

3.2 Das P,P-Diphenyl-P',P'-dimethyl-diphosphornitrid-System

3.2.1 Darstellung von $Ph_2P(S)NHMe_2PS$

Versuch 19 Basische Kondensation von Me_2PSBr mit Ph_2PSNH_2

In eine Suspension von 96.3 g (475 mMol) Ph_2PSNH_2 und 99.0 g (885 mMol) t.-BuOK in 3.5 Ltr. Äther wurden langsam unter Turbinieren 76.0 g (440 mMol) Me_2PSBr in 200 ml Äther getropft. Nach 20 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgesaugt und mit verd. Salzsäure ausgewaschen. Der dabei ungelöste Anteil wurde aus Äthanol zu farblosen Nadeln vom Schmp. 156-157° umkristallisiert. Ausbeute 46.4 g (32%).

$C_{14}H_{17}NP_2S_2$ (325.4)	Ber.	C	51.68	H	5.27	N 4.36
	Gef.	C	51.45	H	5.39	N 4.13

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 330.

Bei der Kondensation von Ph_2PSNH_2 und Me_2PSBr mit t.-BuOK entsteht $Ph_2P(S)NHMe_2PS$. Sie löst sich leicht in CH_2Cl_2, CH_3CN und CCl_4, schwer in Wasser, Äther und Pentan.

Aus der salzsauren Mutterlauge kristallisierten über Nacht lange farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 227-229°. Ausbeute 2.5 g.

$C_{14}H_{17}NOP_2S$ (309.3)	Ber.	C	54.36	H	5.54	N 4.53
	Gef.	C	53.80	H	5.80	N 4.33

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 382

Bei der Aufarbeitung wird $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ zum geringen Teil einseitig hydrolysiert und es entsteht $Ph_2P(S)NHMe_2PO$.

Versuch 20 Umsetzung von $Ph_2P(S)NHMe_2PO$ mit Diazomethan

1.0 g (3.24 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PO$ in 20 ml THF wurden mit einem kleinen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach beendeter N_2-Entwicklung wurde die Lösung eingedampft. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde in CCl_4 an Al_2O_3 (Merck, basisch, Aktivitätsstufe I) chromatographiert und durch das ^1H-NMR-Spektrum identifiziert. Ausbeute 800 mg (77%).

$C_{15}H_{19}NOP_2S$ (323.3)	Ber.	C	55.72	H	5.92	N 4.33
	Gef.	C	49.56	H	4.65	N 3.93

Mit Diazomethan wird $Ph_2P(S)NHMe_2PO$ am Schwefel zum $Ph_2P(SMe)NMe_2PO$ methyliert, das als Öl anfällt und auch durch Chromatographie nicht zu reinigen ist.

3.2.2 Salzbildung

Versuch 21 Darstellung des Natriumsalzes

Eine Lösung von 1.0 g (3.08 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ in 20 ml Methanol wurde mit 0.8 ml 3.75m NaOMe-Lösung versetzt. Aus der eingeengten Lösung kristallisierten bei Ätherzusatz farblose Nadeln vom Schmp. 187-189°. Ausbeute 800 mg (71%). Das Salz kristallisiert mit 1 Mol CH_3OH.

$Na \cdot C_{13}H_{12}NP_2S_2 \cdot CH_3OH$ (379.4)	Ber.	C	47.90	H	5.36	N 3.69
	Gef.	C	47.46	H	5.53	N 3.71

$Ph_2P(S)NHMe_2PS$ wird von NaOMe in das kristalline Methanoladdukt des Natriumsalzes überführt.

3.2.3 Chelate

Versuch 22 Darstellung des Hg-Chelats

500 mg (1.5 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ wurden mit 280 mg (0.8 mMol) Quecksilberdiphenyl bei 140° und 0.2 Torr verschmolzen, bis kein Benzol mehr abdestillierte. Der Rückstand kristallisierte aus CH_3CN zu perlmuttglänzenden Nadeln vom Schmp. 165-166°. Ausbeute 400 mg (62%).

$C_{28}H_{32}HgN_2P_4S_4$ (849.3)	Ber.	C	39.59	H	3.79	N 3.30
	Gef.	C	39.44	H	4.05	N 3.25

Mol.-Gew. (Benzol) 830

Versuch 23 Darstellung des Ni-Chelats

500 mg (1.5 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ wurden mit 200 mg (0.75 mMol) Nickelacetylacetonat bei 140-150° verschmolzen, bis kein Acetylaceton mehr entwich. Der Rückstand kristallisierte aus CH_2Cl_2/Äther zu olivgrünen Plättchen vom Schmp. 153-154°. Ausbeute 200 mg (57%).

$C_{28}H_{32}N_2NiP_4S_4$ (707.5)	Ber.	C	47.54	H	4.56	N 3.96
	Gef.	C	47.88	H	4.86	N 3.79

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 693

Bei der thermischen Kondensation von $HgPh_2$ oder $Ni(acac)_2$ mit $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ entstehen die Chelate, die auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich sind.

3.2.4 Methylester

Versuch 24 Darstellung der Monomethylester

5.0 g (15.4 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ in 30 ml THF wurden langsam mit einem geringen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach beendeter N_2-Entwicklung wurde die Lösung eingedampft. Aus dem öligen Rückstand kristallisierten kleine sechseckige Tafeln vom Schmp. 77-79°. Ausbeute 3.1 g (59%).

$C_{15}H_{19}NP_2S_2$ (339.4)	Ber.	C	53.08	H	5.64	N 4.31
	Gef.	C	53.23	H	5.73	N 3.82

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 340

Das ölige Filtrat bestand aus einem Gemisch von $Ph_2P(S)NMe_2PSMe$ und $Ph_2P(SMe)NMe_2PS$ im Verhältnis 1:3, wie sich aus dem Intensitätsverhältnis der ^{1}H-NMR-Signale abschätzen läßt. Ausbeute 2.0 g (35%).

Aus $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ und Diazomethan entstehen etwa 70% $Ph_2P(S)NHMe_2PSMe$ und 25% $Ph_2P(SMe)NMe_2PS$. Die beiden Ester konnten durch die ^{31}P-NMR-Spektren zugeordnet werden.

Versuch 25 Umsetzung der Monomethylester mit Methyljodid

a) 1.55 g (4.55 mMol) $Ph_2P(S)NMe_2PSMe$ und 0.28 ml (640 mg, 4.5 mMol) Methyljodid wurden 2 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 108-110° hatten sich abgeschieden. Ausbeute 2.1 g (96%).

$C_{16}H_{22}NP_2S_2 \cdot J$ (481.4)	Ber.	C	39.92	H	4.60	N 2.91
	Gef.	C	40.04	H	4.83	N 2.74

b) 1.5 g (4.5 mMol) des öligen Methylesters in 20 ml CCl_4 wurden mit 1 ml Methyljodid versetzt. Sofort begannen sich gelbliche Kristalle abzuscheiden, die nach 20 Min. abgesaugt wurden. Ausbeute 1.7 g (ca. 90% bez. auf $Ph_2P(SMe)NMe_2PS$). Das Salz wurde durch das IR-Spektrum identifiziert.

Versuch 26 Umsetzung des Natriumsalzes mit Methyljodid

300 mg (0.87 mMol) $Na[Ph_2P(S)NMe_2PS] \cdot MeOH$ suspendiert in 20 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1.35 g (0.95 mMol) Methyljodid 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, dann das NaJ abgetrennt und das Filtrat eingedampft. 400 mg (95 %) gelbliche Kristalle, identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 25).

Bei der Reaktion der Monomethylester oder des Natriumsalzes mit Methyljodid entsteht $[Ph_2P(SMe)NMe_2PSMe]J$.

3.2.5 Darstellung von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$

Versuch 27 Chlorierung von $Ph_2P(S)NHMe_2PS$

In eine Lösung von 15.0 g (46 mMol) $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ in 150 ml CH_2Cl_2 wurde langsam unter Eiskühlung trockenes Chlor geleitet, ausgefallener Schwefel abgetrennt und das Filtrat eingeengt. Der gelbliche glasige Rückstand ließ sich auch aus anderen Lösungsmitteln nicht kristallin erhalten; er erweicht bei etwa 60^0.

$[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ fällt bei der Chlorierung von $Ph_2P(S)NHMe_2PS$ als glasig erstarrendes Öl an. Es kann ohne weitere Reinigung zur Cyclisierung verwendet werden. Es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und raucht an der Luft.

3.2.6 Imidodiphosphinsäure

Versuch 28 Reaktion von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ mit K_2CO_3

3.0 g (8.2 mMol) $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ in 200 ml CH_2Cl_2 wurden mit 10 g trockenem gepulvertem K_2CO_3 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann das CH_2Cl_2 abdestilliert und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Das beim Eindampfen zurückbleibende $K[Ph_2P(O)NMe_2PO]$ wurde in CH_2Cl_2 auspendiert, HCl eingeleitet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Nach dem Eindampfen des Extraktes und Ätherzusatz kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 217^0 (aus CH_3CN). Ausbeute 1.44 g (60 %).

$C_{14}H_{17}NO_2P_2$ (293.3)	Ber.	C	57.34	H	5.83	N 4.78
	Gef.	C	57.18	H	6.15	N 4.82

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 365

Versuch 29 Hydrolyse von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$

100 mg (0.27 mMol) $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde mit 2 ml feuchtem Aceton versetzt, die Lösung eingeengt und der Rückstand aus wenig CH_2Cl_2/Äther zu farblosen Nadeln vom Schmp. 216.5° umkristallisiert. Ausbeute ca. 50 mg (65 %). Es wurde durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 28).

Aus $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ kann mit K_2CO_3 über das Kaliumsalz oder durch Hydrolyse $Ph_2P(O)NMe_2POH$ dargestellt werden.

3.2.7 Amino-diphosphazen

Versuch 30 Darstellung von $[Ph_2P(NH_2)NMe_2PNH_2]Cl$

In eine Lösung von 5.0 g (13.7 mMol) $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurde trockenes NH_3 im Überschuß geleitet, anschließend der NH_4Cl-Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Das Produkt kristallisiert mit CH_2Cl_2 wie ^{1}H-NMR-Spektrum und Analysenwerte erkennen lassen.

	Gef.	C	47.75	H	5.89	N 11.04
Für $C_{14}H_{20}N_3P_2 \cdot Cl \cdot CH_2Cl_2$ (412.7)	Ber.	C	43.65	H	5.37	N 10.18

Nach 12 Stdn. bei 50° und 0.1 Torr und mehrfachem Umkristallisieren aus CH_3CN entstanden farblose Würfel vom Schmp. 159-161. Ausbeute 2.6 g (58 %).

$C_{14}H_{20}N_3P_2 \cdot Cl$ (327.7)	Ber.	C	51.31	H	6.15	N 12.82
	Gef.	C	50.89	H	6.15	N 12.50

Bei der Ammonolyse von $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$ in CH_2Cl_2 entsteht das $[Ph_2P(NH_2)NMe_2PNH_2]Cl$, das durch Erwärmen im Vakuum und Umkristallisieren solvatfrei erhalten wird. Es löst sich leicht in Wasser und polaren organischen Solvenzien.

Versuch 31 Freisetzung des Amino-diphosphazens

16.9 g (51.5 mMol) $[Ph_2P(NH_2)NMe_2PNH_2]Cl$ wurden mit 8.2 ml 6.22m NaOMe-Lösung 3 Stdn. bei 30-40° gerührt. Dann wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol zu blaßrosa Spießen vom Schmp. 119-121° umkristallisiert. Ausbeute 13.5 g (90 %).

$C_{14}H_{19}N_3P_2$ (291.3)	Ber.	C	57.73	H	6.58	N 14.43
	Gef.	C	57.42	H	6.58	N 14.74

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 345

NaOMe setzt aus dem $[Ph_2P(NH_2)NMe_2PNH_2]Cl$ das $Ph_2P(NH)NMe_2PNH_2$ frei. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CCl_4 schwer in Äther und Pentan.

4. Cyclisierungskomponenten mit PNC-Gerüst

4.1 Synthese der Thiophosphinyl-amidine (-guanidine)

1 Mol Amidinium- oder Guanidiniumsalz wird in etwa 500 ml Äthanol mit einer äthanolischen Lösung von 2 Mol NaOH versetzt und 10 Min. gerührt. In die milchige Suspension wird dann in 2 Stdn. bei 30° 1 Mol Thiophosphinylchlorid unter starkem Rühren eingetropft. Die Mischung wird noch 2 Stdn. gerührt, stark eingeengt und auf Eis gegossen. Das zunächst ölig abgeschiedene Thiophosphinyl-amidin (-guanidin) kristallisiert rasch.

Versuch 32 Darstellung von $Me_2NC(NH_2)NPh_2PS$

Ansatz: 30.0 g (220 mMol) $[Me_2NC(NH_2)_2]_2SO_4$, 17.6 g (440 mMol) NaOH, 55.7 g (220 mMol) Ph_2PSCl.
Ausbeute 30.0 g (45 %); Schmp. 110° (CH_2Cl_2/Äther)

Versuch 33 Darstellung von $C(NH_2)_2NPh_2PS$

Ansatz: 3.98 g (4.17 mMol) $C(NH_2)_3Cl$, 3.35 g (8.38 mMol) NaOH, 10.5 g (4.17 mMol) Ph_2PSCl.
Ausbeute 8.3 g (73 %); Schmp. 210-211°, farblose Spieße aus Methanol

$C_{13}H_{14}N_3PS$ (275.3)	Ber.	C	56.71	H	5.12	N 15.26
	Gef.	C	56.63	H	5.09	N 15.32

Versuch 34 Darstellung von $MeC(NH_2)NPh_2PS$

Ansatz: 37.3 g (395 mMol) $MeC(NH_2)_2Cl$, 32.0 g (790 mMol) NaOH, 100 g (395 mMol) Ph_2PSCl.
Ausbeute 59.0 g (55 %); farblose Lanzen aus 100 ml Methanol, Schmp. 121°.

$C_{14}H_{15}N_2PS$ (274.3)	Ber.	C	61.30	H	5.51	N 10.21
	Gef.	C	60.97	H	5.43	N 10.11

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 277

4.2 Methylierung

Versuch 35 Umsetzung von $MeC(NH_2)NPh_2PS$ mit Methyljodid

44.0 g (161 mMol) $MeC(NH_2)NPh_2PS$ und 41.0 g (290 mMol) Methyljodid wurden 5 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen. Es hatten sich große farblose Polyeder abgeschieden. Beim Erwärmen auf 60^0, 0.1 Torr verwitterten die Kristalle unter Abgabe von Methyljodid. Der weiße Rückstand wurde aus CH_2Cl_2/Äther zu farblosen Nadeln vom Schmp. 112-113° (Zers.) umkristallisiert. Ausbeute 62.0 g (93%).

$C_{15}H_{18}N_2PS \cdot J$ (416.3)	Ber.	C	43.28	H	4.36	N 6.73
	Gef.	C	43.73	H	4.45	N 6.48

$MeC(NH_2)NPh_2PS$ wird von Methyljodid in langsamer Reaktion zum $[MeC(NH_2)NPh_2PSMe]J$ methyliert. Das Salz fällt mit MeJ solvatisiert an, das sich leicht beim Erwärmen im Vakuum entfernen läßt.

4.3 Guanylphosphazen

Versuch 36 Darstellung von $[Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH_2]Br$

In eine Lösung von 80.0 g (264 mMol) $Me_2NC(NH_2)NPh_2PS$ in 250 ml CH_2Cl_2 wurde 67.5 g (264 mMol) Brom in 250 ml CH_2Cl_2 bei 20^0 langsam eingetropft. Ein zunächst entstehender oranger Niederschlag löste sich bei weiterer Bromzugabe.
In die tiefrote Lösung wurde dann bei 0^0 trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet und der entstandene rote Brei auf 50 ml eingeengt. Nach Zusatz von CCl_4 wurde der gelbliche Niederschlag abgesaugt und daraus das NH_4Br mit Eiswasser extrahiert. Beim Umkristallisieren aus CH_3CN kristallisierten farblose Rauten vom Schmp. 228-230°. Ausbeute 48 g (50%).

$C_{15}H_{20}N_4P \cdot Br$ (367.3)	Ber.	C	49.06	H	5.49	N 15.26
	Gef.	C	48.89	H	5.59	N 15.21

Bei der Reaktion von $Me_2NC(NH_2)NPh_2PS$ mit Brom wird der Schwefel abbromiert. Durch Ammonolyse des Reaktionsproduktes entsteht das $[Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH_2]Br$.

Versuch 37 Freisetzung des Guanylphosphazens

8.3 g (22.6 mMol) $[Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH_2]Br$ wurden mit 5 ml 6.22m NaOMe-Lösung 2 Stdn. bei 40° gerührt. Nach dem Eindampfen der trüben Lösung wurde der Rückstand mit 100 ml siedendem Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisierten beim Abkühlen feine seidige Nadeln vom Schmp. 167.5° (Zers.). Ausbeute 5.0 g (78%).

$C_{15}H_{19}N_4P$ (286.3)	Ber.	C	62.92	H	6.69	N 19.57
	Gef.	C	63.11	H	6.84	N 19.45

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 323

Mit NaOMe wird aus dem $[Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH_2]Br$ das $Me_2NC(NH_2)NPh_2PNH$ freigesetzt. Es ist stark basisch, hygroskopisch, löst sich in Wasser und auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol.

5. Diphosphatriazine nach Syntheseweg a

5.1 Basische Kondensation von Imidodiphosphinyl-trichlorid mit Amidinen (Guanidinen)

1 Mol Imidodiphosphinyl-trichlorid in viel CH_2Cl_2 wird unter Eiskühlung mit 4 Mol Amidin (Guanidin) portionsweise versetzt und dann bei Raumtemperatur 12 Stdn. gerührt. Die abgeschiedenen 3 Mol Amidinium- (Guanidinium-) Salz werden abgetrennt und das Filtrat eingedampft, wobei die Diphosphatriazine kristallin zurückbleiben. Daneben entstehen ölige Polymere.

Versuch 38 Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 28.2 g (57.2 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 30.8 g (229.0 mMol) $PhCH_2C(NH)_2H$
Ausbeute 13.0 g (44%), farblose Würfel aus CH_3CN, Schmp. 113-114°.

$C_{32}H_{27}N_3P_2$ (515.5)	Ber.	C	74.55	H	5.28	N 8.15
	Gef.	C	74.17	H	5.22	N 8.35

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 531

Als Nebenprodukt kristallisierte $PhCH_2C(NH_2)(NPh_2P)_2O$ aus der Mutterlauge.
Ausbeute 1.8 g, Schmp. 202-203°.

$C_{32}H_{29}N_3OP_2$ (533.6)	Ber.	C	72.04	H	5.48	N 7.88
	Gef.	C	71.97	H	5.51	N 7.96

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 519

Versuch 39 Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 18.8 g (38.3 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 18.6 g (153.5 mMol) $PhC(NH)_2H$
Ausbeute 6.5 g (31.2%), farblose Spieße aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 239-241°.

$C_{31}H_{25}N_3P_2$ (501.5)	Ber.	C	74.24	H	5.03	N 8.38
	Gef.	C	74.30	H	4.99	N 8.41

Mol.-Gew. (Benzol) 507

Als Nebenprodukt kristallisierte $N(Ph_2PNPhCNH_2)_2Cl$ in farblosen Nadeln aus der Mutterlauge. Ausbeute 500 mg, Schmp. 212°, Sintern ab 201°.

$C_{38}H_{34}N_5P_2 \cdot Cl$ (658.1)	Ber.	C	69.35	H	5.21	N 10.89
	Gef.	C	69.21	H	5.05	N 10.38

Versuch 40 Darstellung von $H_2NC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 26.6 g (54.0 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 12.8 g (217.0 mMol) $HNC(NH_2)_2$
Ausbeute 10.7 g (45%), kleine farblose Würfel aus CH_3CN, Schmp. 214-216°.

$C_{25}H_{22}N_4P_2$ (440.4)	Ber.	C	68.18	H	5.04	N 12.72
	Gef.	C	68.15	H	5.16	N 12.40

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 470

Als Nebenprodukt kristallisierte aus der Mutterlauge bei Zusatz von Äther $C(NH_2)_2(NPh_2P)_2O$ in farblosen Rauten. Ausbeute 3.5 g, Schmp. 221-222°.

$C_{25}H_{24}N_4OP_2$ (458.5)	Ber.	C	65.50	H	5.28	N 12.22
	Gef.	C	65.69	H	5.27	N 12.10

Versuch 41 Darstellung von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 33.0 g (67.3 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 23.5 g (270.0 mMol) $Me_2NC(NH)_2H$
Ausbeute 23.8 g (75%), farblose sargdeckelförmige Kristalle, aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 190°.

$C_{27}H_{26}N_4P_2$ (468.8)	Ber.	C	69.18	H	5.59	N 11.95
	Gef.	C	69.02	H	5.83	N 12.07

Mol.-Gew. (Benzol) 460

Versuch 42 Darstellung von $PhCH_2C(NMe_2P)_2N$

Ansatz: 1.70 g (7.00 mMol) $N(Me_2PCl)_2Cl$, 2.65 g (19.6 mMol) $PhCH_2C(NH)_2H$
Ausbeute 1.2 g (64 %), farblose Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 119-120°.

$C_{12}H_{19}N_3P_2$ (267.3)	Ber.	C	53.93	H	7.17	N 15.72
	Gef.	C	53.75	H	7.15	N 15.47

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 275

Die Verbindung ist hygroskopisch und sublimiert bei ca. $100^0_{0.2}$ zu farblosen Nadeln.

Versuch 43 Darstellung von $Me_2NC(NMe_2P)_2N$

Ansatz: 7.30 g (30.1 mMol) $N(Me_2PCl)_2Cl$, 10.4 g (120.0 mMol) $Me_2NC(NH)_2H$
Ausbeute 3.5 g (53 %), große farblose Würfel, sublimiert bei $110^0_{1.5}$, Schmp. 132°.

$C_7H_{18}N_4P_2$ (220.2)	Ber.	C	38.18	H	8.24	N 25.45
	Gef.	C	38.16	H	8.51	N 25.60

Mol.-Gew. (Benzol) 219

Versuch 44 Umsetzung von $N(Ph_2PCl)_2Cl$ mit Acetamidin

Ansatz: 20.6 g (46.5 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 10.8 g (186.0 mMol) $MeC(NH)_2H$.
Bei der heftigen Reaktion schieden sich nur 9.9 g (ber. 13.2 g) Acetamidiniumchlorid ab. Beim Einengen des Filtrats blieb ein gelblicher Kristallbrei zurück, der aus Methanol umkristallisiert wurde.

1. Fraktion: 1.5 g, Nadeln aus CH_3CN, Schmp. 175°, Sintern ab 160°.

	Gef.	C	62.05	H	5.74	N 10.91

^1H-NMR-Spektrum: Multiplett δ = -7.35 ppm, Dublett δ = -1.98 ppm (J_{PNCCH} = 1.5 Hz), rel. Intensitäten ca. 33:3.

2. Fraktion: 2.0 g, Nadeln aus Methanol/Äther

	Gef.	C	60.58	H	6.10	N 10.26

3. Fraktion: 3.1 g, Nadeln aus CH_3CN, Schmp. 167-169°

	Gef.	C	67.18	H	5.53	N 9.50

Beim Einengen der Mutterlauge blieb braunes Öl zurück, aus dem sich keine weiteren Kristallfraktionen gewinnen ließen.

Für mögliche Reaktionsprodukte berechnen sich die folgenden Werte:

$MeC(NPh_2P)_2N$

$C_{26}H_{23}N_3P_2$ (439.4) Ber. C 71.06 H 5.28 N 9.56

$N(Ph_2PNMeCNH_2)_2Cl$

$C_{28}H_{30}N_5P_2 \cdot Cl$ (534.0) Ber. C 62.98 H 5.66 N 13.12

$MeC(NH_2)(NPh_2P)_2O$

$C_{26}H_{25}N_3OP_2$ (457.5) Ber. C 68.27 H 5.51 N 9.19

Bei der Reaktion von $N(Ph_2PCl)_2Cl$ mit Acetamidin entsteht das Diphosphatriazin unter diesen Bedingungen nicht. Es bildet sich eine Reihe höherkondensierter Produkte, deren einzelne Fraktionen jedoch nicht zugeordnet werden konnten.

5.2 Thermische Kondensation von Imidodiphosphinyl-trichlorid mit Amidinium-chloriden

1 Mol Imidodiphosphinyl-trichlorid wird mit 1 Mol Amidinium-chlorid gut vermischt und unter Rühren bei 0.1 bis 0.3 Torr verschmolzen, bis nur noch wenig HCl entweicht. Der Rückstand wurde in einem Solvens aufgenommen, aus der Lösung fielen die Diphosphatriazinium-chloride kristallin an.

Versuch 45 Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$

Ansatz: 130.0 (265 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 25.0 g (265 mMol) $MeC(NH_2)_2Cl$ in 1 Stde. von 100 auf 200° erhitzt.

Ausbeute 97.0 g (77 %), farblose Würfel aus CH_3CN, Schmp. 192-195°, Sintern ab 185°.

$C_{26}H_{24}N_3P_2 \cdot Cl$ (475.9) Ber. C 65.62 H 5.08 N 8.83

Gef. C 65.26 H 5.12 N 8.83

Versuch 46 Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$

Ansatz: 31.5 g (63.9 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 10.8 g (63.9 mMol) $PhCH_2C(NH_2)_2Cl$ in 30 Min. von 120 auf 270° erhitzt.

Ausbeute 29.4 g (83 %), farblose Würfel aus CH_3CN, Schmp. 182-184°, Sintern ab 175°.

$C_{32}H_{28}N_3P_2 \cdot Cl$ (552.0) Ber. C 69.63 H 5.11 N 7.61

Gef. C 69.65 H 5.37 N 7.70

Versuch 47 Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ und $PhC(NPh_2P)_2N$

a) Ansatz: 3.13 g (6.37 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 1.0 g (6.37 mMol) $PhC(NH_2)_2Cl$ in 20 Min. von 120 auf 260° erhitzt.
Ausbeute 1.0 g (29%), farblose Nadeln aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 227° (Zers.)
Sintern ab 220°.

$C_{31}H_{26}N_3P_2 \cdot Cl$ (538.0)	Ber.	C	69.21	H	4.87	N 7.81
	Gef.	C	69.26	H	4.86	N 7.78

Beim Lösen des Rohproduktes in CH_2Cl_2 blieben farblose Spieße von $PhC(NPh_2P)_2N$ zurück, die durch das IR-Spektrum identifiziert wurden (V. 39). Ausbeute 2.0 g.

b) Ansatz: 52.2 g (107 mMol) $N(Ph_2PCl)_2Cl$, 16.8 g (107 mMol) $PhC(NH_2)_2Cl$ in 20 Min. von 120 auf 250°, dann noch 1 Stde. auf 250° erhitzt. Der Rückstand wurde aus Xylol zu farblosen Spießen umkristallisiert, die durch das IR-Spektrum als $PhC(NPh_2P)_2N$ identifiziert wurden (V. 39). Ausbeute 40.4 g (75%).

Bei der thermischen Kondensation von $N(Ph_2PCl)_2Cl$ mit $PhC(NH_2)_2Cl$ verliert das entstehende $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ je nach den Reaktionsbedingungen weniger oder mehr HCl und es wird vorwiegend $PhC(NPh_2P)_2N$ isoliert.

Versuch 48 Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2NHCl$

Ansatz: 4.70 g (19.4 mMol) $N(Me_2PCl)_2Cl$, 1.83 g (19.4 mMol) $MeC(NH_2)_2Cl$ 1 Stde. bei 130°.
Ausbeute 2.70 g (62%), Nadeln aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 244°, Sintern ab 238°.

$C_6H_{16}N_3P_2 \cdot Cl$ (227.6)	Ber.	C	31.66	H	7.09	N 18.46
	Gef.	C	31.42	H	6.85	N 18.22

Versuch 49 Darstellung von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'. P'-dimethyl-diphosphatriaziniumchlorid

Ansatz: 29.5 g (80.5 mMol) $[Ph_2PClNMe_2PCl]Cl$, 7.6 g (80.5 mMol) $MeC(NH_2)_2Cl$ in 1 Stde. von 85 auf 200°, dann noch 15 Min. auf 130° erhitzt.
Ausbeute 25.0 g (91%), farblose Nadeln aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 211°. Sintern ab 198°.

$C_{16}H_{20}N_3P_2 \cdot Cl$ (351.8)	Ber.	C	54.63	H	5.73	N 11.95
	Gef.	C	53.70	H	5.82	N 12.06

5.3 Freisetzen der Diphosphatriazine

In eine Lösung des Diphosphatriazinium-chlorids in CH_2Cl_2 wird langsam trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet, der NH_4Cl-Niederschlag abgetrennt und das Filtrat eingeengt. Das Diphosphatriazin bleibt kristallin zurück.

Versuch 50 Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 35.0 g (73.5 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$

Ausbeute 25.0 g (78 %), farblose Plättchen aus CH_2Cl_2, Schmp. 177°.

$C_{26}H_{23}N_3P_2$ (439.4)	Ber.	C	71.06	H	5.28	N 9.56
	Gef.	C	70.94	H	5.40	N 9.44

Mol.-Gew. (Benzol) 439

Versuch 51 Darstellung von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 1.0 g (1.81 mMol) $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$

Ausbeute 800 mg (86 %), farblose Würfel aus CH_3CN, Schmp. 114°.

Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 38).

Versuch 52 Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 2.0 g (3.72 mMol) $PhC(NPh_2P)_2NHCl$

Ausbeute 1.1 g (59 %), Spieße aus Xylol, Schmp. 239-241°.

Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 39).

Versuch 53 Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2N$

Ansatz: 2.50 g (11.0 mMol) $MeC(NMe_2P)_2NHCl$

Ausbeute 1.5 g (72 %), farblose Plättchen sublimiert bei $100^0_{0.02}$, Schmp. 120-122°.

$C_6H_{15}N_3P_2$ (191.2)	Ber.	C	37.70	H	7.91	N 21.98
	Gef.	C	37.88	H	7.95	N 21.94

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 196

Versuch 54 Darstellung von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'.P'-dimethyl-diphosphatriazin

Ansatz: 24.0 g (68.2 mMol) 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'.P'-dimethyl-diphosphatriazinium-chlorid. Ausbeute 18.7 g (87 %), lanzenförmige Plättchen aus CH_3CN, Schmp. 148-150°.

$C_{16}H_{19}N_3P_2$ (315.3)	Ber.	C	60.95	H	6.07	N 13.33
	Gef.	C	60.48	H	6.29	N 13.50

Versuch 55 Freisetzen von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit Alkoholat

1.0 g (2.1 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wurde in 10 ml heißem CH_3CN gelöst, die Lösung abgekühlt und langsam in einen Überschuß NaOMe-Lösung eingegossen. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit Wasser extrahiert und aus CH_2Cl_2 zu farblosen Plättchen vom Schmp. 175-177° umkristallisiert. Ausbeute 500 mg (54%). Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 50).

6. Diphosphatriazine nach Syntheseweg b

6.1 Thermische Kondensation von Amino-diphosphazen mit $HC(NPh)_2H$

Äquimolare Mengen Amino-diphosphazen und $HC(NPh)_2H$ werden bei 140° und 0.1 Torr verschmolzen, bis kein Anilin mehr abdestilliert. Aus dem Rückstand kann das Diphosphatriazin bei Zusatz von Äther oder Pentan kristallin isoliert werden.

Versuch 56 Darstellung von $HC(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 4.0 g (96.5 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$, 1.9 g (96.0 mMol) $HC(NPh)_2H$
Ausbeute 3.0 g (74%), Spieße aus Benzol, Schmp. 242-243°.

$C_{25}H_{21}N_3P_2$ (425.4)	Ber.	C	70.58	H	4.98	N 9.88
	Gef.	C	70.44	H	4.93	N 9.96

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 426

Versuch 57 Darstellung von $HC(NMe_2P)_2N$

Ansatz: 2.05 g (12.3 mMol) $N(Me_2PNH)_2H$, 2.43 (12.3 mMol) $HC(NPh)_2H$
Ausbeute 1.5 g (70%), Nadeln aus CCl_4, sublimiert bei $40^0_{0,01}$, z.T. auch schon während der Reaktion; Schmp. 121-122°.

$C_5H_{13}N_3P_2$ (177.1)	Ber.	C	33.90	H	7.40	N 23.72
	Gef.	C	34.29	H	7.35	N 23.44

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 177

7. Syntheseweg c

Versuch 58 Umsetzung von $N(Ph_2PNH_2)_2Cl$ mit Nitrilen

Je 1 g $N(Ph_2PNH_2)_2Cl$ wurde mit etwas mehr als der molaren Menge Nitril 10 Stdn. auf 200° im Einschlußrohr erhitzt. Die entstandene Suspension wurde mit Äther versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch das IR-Spektrum identifiziert.

a) CH_3CN: Reaktionsprodukt $(Ph_2PN)_4$, ca. 500 mg.

b) PhCN: Reaktionsprodukt $(Ph_2PN)_3$, ca. 350 mg.

Bei der thermischen Kondensation von $N(Ph_2PNH_2)_2Cl$ mit Nitrilen konnte kein Diphosphatriazin isoliert werden. Unter den Reaktionsbedingungen bilden sich Cyclophosphazene.

8. Diphosphatriazine nach Syntheseweg d

Versuch 59 Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit Bromcyan

8.3 g (20.0 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$ in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1.0 g (9.5 mMol) Bromcyan 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit 20 ml heißem Benzol extrahiert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abkühlen farblose kleine Nadeln vom Schmp. 178-179°, 2. Schmp. 214°. Ausbeute 1.0 g (25 %).

$C_{25}H_{22}N_4P_2$ (440.4)	Ber.	C	68.18	H	5.04	N 12.72
	Gef.	C	67.25	H	5.19	N 12.56

^{31}P-NMR-Spektrum: δ = -18.7 ppm.

Bei der Reaktion von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit BrCN entsteht das $NH_2(Ph_2PN)_2CN$.

Versuch 60 Umlagerung des $NH_2(Ph_2PN)_2CN$ zum $H_2NC(NPh_2P)_2N$

Eine kleine Probe $NH_2(Ph_2PN)_2CN$ wurde in 15 Min. von 178 auf 214° erhitzt. Es lagerte sich dabei quantitativ in $H_2NC(NPh_2P)_2N$ um, schmilzt scharf an dessen Schmp. (214°) und wurde durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 40).

Auch nach 10 Min. Kochen von $NH_2(Ph_2PN)_2CN$ in Anilin wird beim Eindampfen der Lösung quantitativ $H_2NC(NPh_2P)_2N$ isoliert.

9. Reaktionen der Diphosphatriazine

9.1 Thermische Stabilität

Versuch 61 Thermolyse von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$

Eine kleine Probe $Me_2NC(NPh_2P)_2N$ wurde bei 15 Torr eingeschmolzen und zunächst 4 Stdn. auf 270°, dann weitere 4 Stdn. auf 350° erhitzt. Nach dem Abkühlen der glasigen gelblichen Schmelze wurde neben unverändertem Ausgangsprodukt $(Ph_2PN)_3$ IR-spektroskopisch identifiziert.

$Me_2NC(NPh_2P)_2N$ zersetzt sich beim Erhitzen sehr langsam. Als eines der Produkte konnte das Cyclotriphosphazen identifiziert werden.

9.2 Salzbildung

Das Diphosphatriazin wird in CH_2Cl_2 gelöst und langsam mit der äquimolaren Menge einer CH_2Cl_2-Lösung der Säure versetzt. Die klare Lösung wird sodann im Vakuum stark eingeengt. Bei Zusatz von Äther kristallisiert das Diphosphatriaziniumsalz.

Versuch 62 Darstellung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$

Ansatz: 1.0 g (2.27 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$, 16.3 ml 0.14m HCl.
Ausbeute 1.0 g (92%), farblose Plättchen.
Identifiziert durch ^{1}H-NMR- und IR-Spektren (V. 45).

Versuch 63 Darstellung von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$

a) Ansatz: 2.5 g (4.95 mMol) $PhC(NPh_2P)_2N$, 35.4 ml 0.14m HCl.
Ausbeute 1.9 g (71%), kleine farblose Würfel, Schmp. 220-227°. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 47).
b) In eine Lösung von 5.0 g (10.0 mMol) $PhC(NPh_2P)_2N$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurde trockenes HCl im Überschuß eingeleitet. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum und Zusatz von Äther kristallisierten farblose Würfel. Ausbeute 4.5 g (83%). Schmp. 218-225°. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 47).
$PhC(NPh_2P)_2NHCl$ läßt sich auch beim Einleiten von HCl in die Lösung von $PhC(NPh_2P)_2N$ in CH_2Cl_2 isolieren.

Versuch 64 Darstellung von $MeC(NMe_2P)_2NHCl$

Ansatz: 1.0 g (5.23 mMol) $MeC(NMe_2P)_2N$, 37.4 ml 0.14m HCl.
Ausbeute 750 mg (64 %), farblose Plättchen, Schmp. 241-244°.
Identifiziert durch ^1H-NMR- und IR-Spektren (V. 48).

Versuch 65 Darstellung von $HC(NPh_2P)_2NHClO_4$

Ansatz: 800 mg (1.87 mMol) $HC(NPh_2P)_2N$, 5.5 ml 0.34m $HClO_4$
Ausbeute 500 mg (54 %), farblose Nadeln aus CH_2Cl_2/Äther, Schmp. 183-184°, Sintern ab 167°.

$C_{25}H_{22}N_3P_2 \cdot ClO_4$ (525.9)	Ber.	C	57.09	H	4.21	N 7.99
	Gef.	C	56.51	H	4.24	N 7.81

Versuch 66 Darstellung von $Me_2NC(NPh_2P)_2NHClO_4$

Ansatz: 2.0 g (4.27 mMol) $Me_2NC(Ph_2P)_2N$, 12.5 ml 0.34m $HClO_4$
Ausbeute 1.7 g (70 %), farblose kleine Würfel, Schmp. 228° (Zers.), Sintern ab 224°.

$C_{27}H_{27}N_4P_2 \cdot ClO_4$ (569.3)	Ber.	C	56.97	H	4.78	N 9.85
	Gef.	C	56.14	H	4.77	N 10.16

Versuch 67 Darstellung von $Me_2NC(NMe_2P)_2NHClO_4$

Ansatz: 500 mg (2.27 mMol) $Me_2NC(NMe_2P)_2N$, 6.6 ml 0.34m $HClO_4$
Ausbeute: 300 mg (41.6 %), farblose Plättchen, Schmp. 239-241° (Zers.), Sintern ab 235°.

$C_7H_{19}N_4P_2 \cdot ClO_4$ (320.7)	Ber.	C	26.20	H	5.97	N 17.47
	Gef.	C	26.81	H	6.05	N 17.37

Versuch 68 Überführung von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ in das Tetraphenyloborat

1.0 g (2.1 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ in 5 ml heißem CH_3CN wurde mit der Lösung von 720 mg (2.1 mMol) $NaBPh_4$ in 0.5 ml CH_3CN versetzt und zum Sieden erhitzt. Der feine NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert. Aus der Mutterlauge wuchsen beim Abkühlen große fächerförmig verfilzte Nadeln vom Schmp. 114-116° (Zers.), Sintern ab 110°. Ausbeute 950 mg.

$C_{26}H_{24}N_3P_2 \cdot C_{24}H_{20}B \cdot 2\,CH_3CN$ (841.8)	Ber.	C	77.05	H	5.99	N 8.32
	Gef.	C	77.73	H	6.11	N 8.21

Das $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wird mit $NaBPh_4$ in $MeC(NPh_2P)_2NHBPh_4$ überführt, das mit 2 Mol CH_3CN kristallisiert.

9.3 Methylierung

9.3.1 Methylierung mit Methyljodid

Äquimolare Mengen Diphosphatriazin und Methyljodid in CH_2Cl_2 wurden längere Zeit im Dunkeln stehengelassen. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurde an Proben der Lösung im ^{1}H-NMR-Spektrum der Grad der Umsetzung bestimmt. Beim Eindampfen der Lösung und Überschichten mit Äther erhält man ein kristallines Produkt, bei dem es sich in allen Fällen um das 1-Methyl-diphosphatriazinium-jodid handelt.

Versuch 69 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit MeJ

Ansatz: 103 mg (0.23 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$, 33 mg (0.23 mMol) MeJ.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum verschwindet das Triplett der C-Methylprotonen von $MeC(NPh_2P)_2N$ während sich das Dublett der N-Methylprotonen des Methylierungsproduktes verstärkt.

Das nach	1	4	6	12 Tagen
beobachtete Intensitäts-				
verhältnis Triplett zu				
Dublett von 1 zu	0.28	0.56	0.72	1.08
entspricht einem Umsatz				
von	22	36	42	52 %

Versuch 70 Reaktion von $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$ mit MeJ

Ansatz: 100 mg (0.19 mMol) $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$, 27 mg (0.19 mMol) MeJ
Aufnahme des ^{1}H-NMR-Spektrums nach 6 Wochen. Es zeigte quantitativen Umsatz an.

Versuch 71 Reaktion von $HC(NMe_2P)_2N$ mit MeJ

Ansatz: 100 mg (0.56 mMol) $HC(NMe_2P)_2N$, 80 mg (0.56 mMol) MeJ
Aufnahme der NMR-Spektren nach etwa 8 Stdn.

Versuch 72 Reaktion von $MeC(NMe_2P)_2N$ mit MeJ

Ansatz: 126 mg (0.66 mMol) $MeC(NMe_2P)_2N$, 119 mg (0.83 mMol) MeJ
Ausbeute nach etwa 12 Stdn. 150 mg (68%), farblose kleine Plättchen.
Sintern ab 122°, Zers. ab 147° unter Braunfärbung.

$C_7H_{18}N_3P_2 \cdot J$ (333.1)	Ber.	C	25.22	H	5.44	N 12.62
	Gef.	C	25.21	H	5.80	N 12.55

9.3.2 Methylierung mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat

Das Diphosphatriazin wurde in CH_2Cl_2 mit der äquivalenten Menge Me_3OSbCl_6 versetzt und kräftig gerührt. Nach wenigen Minuten entstand unter geringer Wärmetönung eine klare Lösung, aus der sich beim Überschichten mit Pentan farblose bis gelbliche Kristalle isolieren ließen. Auch mit Me_3OSbCl_6 wird das Diphosphatriazin in 1-Stellung zum 1-Methyl-diphosphatriazinium-hexachloroantimonat methyliert.

Versuch 73 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6

Ansatz: 2.0 g (4.55 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$, 1.8 g (4.55 mMol) Me_3OSbCl_6
Ausbeute 1.65 g (46 %), farblose Plättchen, Schmp. 168-170°.

$C_{27}H_{26}N_3P_2 \cdot SbCl_6$ (789.0)	Ber.	C	41.10	H	3.32	N 5.33
	Gef.	C	40.99	H	3.47	N 5.33

Versuch 74 Reaktion von $PhC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6

Ansatz: 1.0 g (2.0 mMol) $PhC(NPh_2P)_2N$, 790 mg (2.0 mMol) Me_3OSbCl_6
Ausbeute 1.0 g (60 %), farblose Plättchen, Schmp. 186°, Sintern ab 180°.

$C_{32}H_{28}N_3P_2 \cdot SbCl_6$ (851.0)	Ber.	C	45.20	H	3.32	N 4.94
	Gef.	C	44.87	H	3.32	N 4.91

Versuch 75 Reaktion von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6

Ansatz: 1.5 g (3.37 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$, 1.34 g (3.37 mMol) Me_3OSbCl_6
Ausbeute 930 mg (35 %), gelbe Spieße, Schmp. 154°, Sintern ab 148°.

$C_{26}H_{25}N_4P_2 \cdot SbCl_6$ (790.0)	Ber.	C	39.53	H	3.19	N 7.09
	Gef.	C	39.93	H	3.27	N 7.17

Versuch 76 Reaktion von $Me_2NC(NPh_2P)_2N$ mit Me_3OSbCl_6

Ansatz: 1.0 g (2.13 mMol) $Me_2NC(NPh_2P)_2N$, 850 mg (2.13 mMol) Me_3OSbCl_6
Ausbeute 490 mg (28 %), derbe gelbe Nadeln, Schmp. 140°, Sintern ab 135°.

$C_{28}H_{29}N_4P_2SbCl_6$ (818.0)	Ber.	C	41.11	H	3.57	N 6.85
	Gef.	C	40.58	H	3.80	N 6.68

9.4 Nucleophiler Angriff am Diphosphatriazin

Versuch 77 Reaktion der Diphosphatriazine mit Wasser

Die folgenden Diphosphatriazine wurden in wäßriger oder wasserhaltiger Lösung mehrere Minuten gekocht. Dann wurde die Lösung eingedampft. Die Produkte wurden durch das IR-Spektrum identifiziert. Alle untersuchten Diphosphatriazine sind unter diesen Bedingungen hydrolysestabil: $HC(NPh_2P)_2N$, $MeC(NPh_2P)_2N$, $H_2NC(NPh_2P)_2N$ und $Me_2NC(NMe_2P)_2N$.

Versuch 78 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit NaOMe

1.0 g (3.05 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$ wurde mit einem Überschuß konz. NaOMe-Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten lange farblose Nadeln. Ausbeute 800 mg (80 %). Identifiziert durch das IR-Spektrum als unverändertes $MeC(NPh_2P)_2N$ (V. 50).

9.5 Nucleophiler Angriff am protonierten Diphosphatriazin

9.5.1 Deprotonierung

Versuch 79 Reaktion der Diphosphatriazinium-chloride mit Diazomethan

Bei der Reaktion der Diphosphatriazinium-chloride in CH_2Cl_2 mit ätherischer Diazomethanlösung im Überschuß entsteht unter starker N_2-Entwicklung weißes Polymerisat. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Eindampfen das freigesetzte Diphosphatriazin. Es wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

a) 1.0 g $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$, Ausbeute 600 mg (65 %) $PhCH_2C(NPh_2P)_2N$ (V. 38)

b) 400 mg $PhC(NPh_2P)_2NHCl$, Ausbeute ca. 200 mg (45 %) $PhC(NPh_2P)_2N$ (V. 39).

Versuch 80 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wurde mit 5 ml konz. NH_3 versetzt und 5 Min. gekocht. Der Rückstand wurde durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 50). Ausbeute 600 mg.

$MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wird beim Kochen mit einem großen Überschuß konz. NH_3 zum $MeC(NPh_2P)_2N$ deprotoniert.

9.5.2 Hydrolyse

Versuch 81 Hydrolyse von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$

1.0 g (2.1 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wurde mit 1 ml Wasser versetzt und erhitzt. Nach Zusatz von 5 ml CH_3CN entstand beim Erhitzen eine klare Lösung, die mit 1 ml konz. wäßrigem NH_3 versetzt und 5 Min. gekocht wurde. Beim Abkühlen kristallisierten kleine farblose Nadeln vom Schmp. 182°.

$C_{26}H_{25}N_4OP_2$ (457.5)	Ber.	C	68.27	H	5.51	N 9.19
	Gef.	C	68.10	H	5.75	N 9.20

$MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wird unter diesen Bedingungen zu $MeC(NH_2)(NPh_2P)_2O$ hydrolysiert.

Versuch 82 Hydrolyse von $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$

In eine Lösung von 100 mg (0.18 mMol) $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde ungenügend getrocknetes NH_3 eingeleitet, das NH_4Cl abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Der kristalline Rückstand wurde durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 38).

Bei der Hydrolyse entsteht aus $PhCH_2C(NPh_2P)_2NHCl$ das $PhCH_2C(NH_2)(NPh_2P)_2O$

Versuch 83 Hydrolyse von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit wäßriger HCl

1.0 g (2.27 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$ wurden in 3 ml konz. HCl gelöst und 5 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde aus der klaren Lösung durch einen großen Überschuß konz. NH_3 farbloses Kristallpulver gefällt und aus Aceton/Wasser zu farblosen Würfeln umkristallisiert. Ausbeute 600 mg. Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 Mol H_2O.

$C_{25}H_{24}N_4P_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (467.5)	Ber.	C	64.26	H	5.39	N 11.99
	Gef.	C	64.86	H	5.32	N 11.50

Nach 3 Stdn. bei 150° und 0.1 Torr und Umkristallisieren aus CH_3CN wurden farblose Rauten vom Schmp. 221-222° isoliert und durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 40).

$H_2NC(NPh_2P)_2N$ wird von wäßriger HCl zum $C(NH_2)_2(NPh_2P)_2O$ hydrolysiert, das hydratisiert anfällt und im Vakuum entwässert werden kann. Die Verbindung löst sich in heißer konz. HCl, zersetzt sich auch beim Kochen nicht und kann mit konz. NaOH aus der Lösung unzersetzt zurückgewonnen werden.

Versuch 84 Hydrolyse von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit wäßriger HCl

100 mg (0.31 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$ wurden mit 5 ml konz. HCl 5 Min. gekocht. Der Bodenkörper verwandelte sich dabei in feines Kristallpulver das durch das IR-Spektrum beim Vergleich mit einer authentischen Probe von $N(Ph_2PO)_2H$ identifiziert wurde.

Mit wäßriger HCl wird $MeC(NPh_2P)_2N$ unter diesen Bedingungen zu $N(Ph_2PO)_2H$ hydrolysiert.

Versuch 85 Hydrolyse von $PhC(NPh_2P)_2NHCl$

1.5 g (2.79 mMol) $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ wurden in einer Mischung von 5 ml Aceton und 1 ml Wasser 5 Min. gekocht. Nach kurzer Zeit begannen sich aus der Lösung farblose Kristalle abzuscheiden. Ausbeute 900 mg.

$C_{24}H_{21}NO_2P_2$ (417.4)	Ber.	C	69.17	H	5.11	N 3.92
	Gef.	C	69.06	H	5.07	N 3.36

Beim Einengen der Mutterlauge wurde farbloses Kristallpulver isoliert, in dessen IR-Spektrum die Banden des $PhC(NH_2)_2Cl$ erkannt wurden. $PhC(NPh_2P)_2NHCl$ hydrolysiert unter diesen Bedingungen zu $N(Ph_2PO)_2H$ und $PhC(NH_2)_2Cl$.

Versuch 86 Hydrolyse von 6-Methyl-P.P-diphenyl-P'. P'-dimethyl-diphsophatriaziniumchlorid

Etwa 100 mg Diphosphatriazinium-chlorid wurden mit 2 Tropfen Wasser versetzt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde aus CH_3CN zu feinen Nadeln umkristallisiert und durch das IR-Spektrum identifiziert (V. 28).

Das Diphosphatriazinium-chlorid hydrolysiert unter diesen Bedingungen zum $Ph_2P(O)NMe_2POH$.

9.5.3 Alkoholyse

Versuch 87 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ mit Methanol

2.0 g (4.20 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ in 10 ml CH_3CN wurden mit 1 ml Methanol versetzt und 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Überschichten mit Äther bildete sich farbloses Kristallpulver. Ausbeute 1.45 g.

$C_{27}H_{28}N_3OP_2 \cdot Cl$ (507.9)	Ber.	C	63.84	H	5.56	N 8.27
	Gef.	C	64.72	H	5.58	N 7.31

Bei der Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ mit Methanol entsteht $[MeC(NH_2)(NPhP)_2OMe]Cl$, das nicht rein isoliert wurde.

Versuch 88 Alkoholyse in Gegenwart von Hexachloroantimonat

1.0 g (2.1 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer gesättigten Lösung von NH_4SbCl_6 in Methanol versetzt. Die Lösung erwärmte sich. Beim Abkühlen kristallisierten gelbliche verfilzte Nadeln vom Schmp. 164-167°. Ausbeute 1.3 g.

$C_{27}H_{28}ON_3P_2 \cdot SbCl_6$ (807.0)	Ber.	C	40.19	H	3.50	N 5.21
	Gef.	C	40.29	H	3.50	N 5.48

Versuch 89 Alkoholyse in Gegenwart von Tetraphenyloborat

3.0 g (6.30 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 2.15 g (6.30 mMol) $NaBPh_4$ in Methanol versetzt. Der entstandene Niederschlag bestand nach dem IR-Spektrum zum größten Teil aus $MeC(NPh_2P)_2NHBPh_4$. Er wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 60 ml Äther überschichtet. Es kristallisierten farblose kleine Würfel. Ausbeute 600 mg.

$C_{27}H_{28}N_3OP_2 \cdot C_{24}H_{20}B$ (791.7)	Ber.	C	77.37	H	6.11	N 5.31
	Gef.	C	77.72	H	6.23	N 5.31

$MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wird in Methanol mit NH_4SbCl_6 rasch, mit $NaBPh_4$ dagegen nur sehr langsam unter Ringöffnung zersetzt. Dabei bilden sich Salze des Kations $MeC(NH_2)(NPh_2P)_2OMe^+$.

Versuch 90 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ mit Äthanol

2.0 g (4.20 mMol) $MeC(NPh_2P)_2NHCl$ in 10 ml CH_3CN wurden mit 1 ml Äthanol versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen und Überschichten mit Äther bildeten sich farblose kleine Nadeln. Ausbeute 1.45 g. Identifiziert durch das ^1H-NMR-Spektrum.

$MeC(NPh_2P)_2NHCl$ wird von Äthanol unter Ringöffnung zum $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2OEt]Cl$ zersetzt.

9.5.4 Reaktion mit Chlorwasserstoff

Versuch 91 Reaktion von $MeC(NPh_2P)_2N$ mit HCl

In eine Lösung von 1.5 g (3.40 mMol) $MeC(NPh_2P)_2N$ in 50 ml CH_2Cl_2 wurde trockenes HCl im Überschuß geleitet. Die Reaktion verlief unter geringer Wärmetönung. Beim Einengen und Überschichten mit Äther kristallisierten farblose Würfel. Ausbeute 1.1 g.

$C_{26}H_{25}ClN_3P_2 \cdot Cl$ (512.4)	Ber.	C	60.95	H	4.92	N 8.20
	Gef.	C	61.45	H	5.56	N 9.22

^{1}H-NMR-Spektrum: Ph m δ = -7.50 ppm, Me s δ = -2.07 ppm, relative Intensitäten 20:2.12.

Unter diesen Bedingungen reagiert $MeC(NPh_2P)_2N$ mit HCl unter Ringöffnung zum $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und nicht rein isoliert wurde.

Versuch 92 Reaktion von $H_2NC(NPh_2P)_2N$ mit HCl

In die Suspension von 1.5 g (3.40 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$ in 50 ml CH_2Cl_2 wurde trockenes HCl im Überschuß geleitet. Unter Erwärmen entstand eine klare Lösung. Nach dem Einengen der Lösung und Zusatz von Äther entstand farbloses Kristallpulver, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und an der Luft raucht. Ausbeute 950 mg.

$C_{25}H_{24}ClN_4P_2 \cdot Cl$ (513.4)	Ber.	C	58.49	H	4.71	N 10.91
	Gef.	C	56.77	H	5.62	N 9.48

$H_2NC(NPh_2P)_2N$ wird unter diesen Bedingungen von HCl unter Ringöffnung zum $[C(NH_2)_2(NPh_2P)_2Cl]Cl$ zersetzt, das nicht rein isoliert wurde.

Versuch 93 Reaktion von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ mit Dimethylamin

In einen kleinen Teil der Lösung von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ in CH_2Cl_2 wurde langsam trockenes Me_2NH im Überschuß eingeleitet, das Me_2NH_2Cl abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde aus wenig CCl_4 umkristallisiert. Identifiziert durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (V. 50).

Bei der Reaktion von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ mit Me_2NH wird der Ring wieder geschlossen und es entsteht $MeC(NPh_2P)_2N$.

Versuch 94 Hydrolyse von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$

In einer zu Versuch 93 gleichlaufenden Umsetzung wurde feuchtes Dimethylamin in die Lösung eingeleitet und es wurden farblose Nadeln isoliert, die durch das IR-Spektrum identifiziert wurden (V. 81).

Bei der Hydrolyse von $[MeC(NH_2)(NPh_2P)_2Cl]Cl$ entsteht unter diesen Bedingungen $MeC(NH_2)(NPh_2P)_2O$.

Versuch 95 Hydrolyse von $[C(NH_2)_2(NPh_2P)_2Cl]Cl$

100 mg (0.2 mMol) $[C(NH_2)_2(NPh_2P)_2Cl]Cl$ wurden in 1 ml verd. Salzsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Bei Zusatz von NaOH entstand ein weißer Niederschlag, der aus CH_3CN zu kleinen Rauten umkristallisiert wurde. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 40).

Bei der Hydrolyse des $[C(NH_2)_2(NPh_2P)_2Cl]Cl$ entsteht das $C(NH_2)_2(NPh_2P)_2O$.

9.6 Reaktionen an der Aminogruppe von $H_2NC(NPh_2P)_2N$

Versuch 96 Reaktion mit Arylsulfochloriden

a) Benzolsulfochlorid

2.0 g (4.55 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$ wurde in 10 ml Pyridin gelöst, mit 800 mg (4.55 mMol) Benzolsulfochlorid versetzt und kurz auf 60° erwärmt. Die dunkelbraune Lösung wurde auf Eis gegossen. Das entstehende gelbe Kristallpulver wurde aus Äthanol zu hellgelben Nadeln umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 40).

Das $H_2NC(NPh_2P)_2N$ reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Benzolsulfochlorid. Die gelbe Farbe des zurückgewonnenen Ausgangsproduktes scheint durch Zersetzungsprodukte des Pyridins hervorgerufen zu werden.

b) Toluolsulfochlorid

1.0 g (2.27 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$ in 5 ml Pyridin wurde mit 460 mg (2.27 mMol) Toluolsulfochlorid versetzt und kurz auf 80° erwärmt. Die dunkelgelbe Lösung wurde in 100 ml Wasser gegossen und der entstehende gelbe Niederschlag aus CH_3CN zu gelben Rauten umkristallisiert. Ausbeute 600 mg. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 40).

$H_2NC(NPh_2P)_2N$ hydrolysiert unter diesen Bedingungen bei der Reaktion mit Toluolsulfochlorid zu $C(NH_2)_2(NPh_2P)_2O$, das durch Zersetzungsprodukte des Pyridins gelb gefärbt ist.

Versuch 97 Reaktion mit Benzaldehyd

2.0 g (4.55 mMol) $H_2NC(NPh_2P)_2N$ wurden mit 500 mg (4.55 mMol) Benzaldehyd in 20 ml Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der klaren Lösung kristallisierten beim Abkühlen 1.8 g farblose Nadeln, die durch das IR-Spektrum identifiziert wurden (V. 40).

$H_2NC(NPh_2P)_2N$ reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Benzaldehyd.

Versuch 98 Reaktion mit Formaldehyd

Eine kleine Probe $H_2NC(NPh_2P)_2N$ wurde mit wäßriger Formaldehydlösung im Überschuß 5 Min. gekocht. Beim Abdestillieren des Formalins blieb ein zähes gelbliches Harz zurück, das beim Abkühlen erstarrte.

$H_2NC(NPh_2P)_2N$ reagiert mit Formaldehyd zu einem polymeren Harz.

10 Monophosphatriazin nach Syntheseweg b

Versuch 99 Darstellung von 4-Dimethylamino-2-diphenyl-phosphatriazin

1.5 g (5.25 mMol) $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ wurden mit 1.04 g (5.25 mMol) $HC(NPh)_2H$ bei 130° und 0.5 Torr verschmolzen, bis kein Anilin mehr abdestillierte. Der Rückstand wurde aus Benzol zu farblosen sechseckigen Plättchen vom Schmp. 146.5-147° umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (78%).

$C_{16}H_{17}N_4P$ (296.3)	Ber.	C	64.85	H	5.78	N 18.91
	Gef.	C	64.88	H	5.74	N 18.81

Mol.-Gew. (Benzol) 285

11 Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene nach Syntheseweg e

Äquimolare Mengen Amino-diphosphazen und Phosphonit werden bei 0.1 Torr verschmolzen, bis kein Phenol mehr abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisieren die wasserstoffsubstituierten Cyclophosphazene bei Zusatz von Äther.

Versuch 100 Darstellung von $MePH(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 15.0 g (36.2 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$, 8.3 g (362 mMol) $MeP(OPh)_2$ in 2 Stdn. von 55 auf 110° erhitzt.

Ausbeute 11.0 g (67 %), farblose Spieße aus CH_3CN, Schmp. 152°.

$C_{25}H_{24}N_3P_3$ (459.4)	Ber.	C	65.36	H	5.27	N 9.15
	Gef.	C	65.62	H	5.46	N 9.07

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 458

Versuch 101 Darstellung von $EtPH(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 5.0 g (12.0 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$, 2.95 g (12.0 mMol) $EtP(OPh)_2$ in 30 Min. von 60 auf 120° erhitzt.

Ausbeute 4.5 g (79 %), farblose Nadeln aus CH_3CN, Schmp. 127-129°.

$C_{26}H_{26}N_3P_3$ (473.4)	Ber.	C	65.96	H	5.54	N 8.88
	Gef.	C	65.54	H	5.56	N 8.85

Mol.-Gew. ($CHCl_3$) 459

Versuch 102 Darstellung von $PhOPH(NPh_2P)_2N$

Ansatz: 11.0 g (26.4 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$, 8.2 g (26.4 mMol) $P(OPh)_3$ in 30 Min. von 100 auf 200° erhitzt.

Ausbeute 9.5 g (67 %), farblose Spieße aus Benzol, Schmp. 153°.

$C_{30}H_{26}N_3OP_3$ (537.5)	Ber.	C	67.04	H	4.88	N 7.82
	Gef.	C	67.18	H	4.88	N 7.71

Mol.-Gew. (Benzol) 537

Versuch 103 Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $Me_2NP(OPh)_2$

Ansatz: 5.0 g (12.0 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$, 3.1 g (12.0 mMol) $Me_2NP(OPh)_2$ in 1 Stde. von 80 auf 130° erhitzt.

Ausbeute 5.2 g (83 %), farblose Würfel. Identifiziert durch das IR-Spektrum (V. 102).

Bei der Kondensation von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $Me_2NP(OPh)_2$ wird ein Gemisch von Phenol und Dimethylamin abgespalten und es entsteht $PhOPH(NPh_2P)_2N$.

Versuch 104 Umsetzung von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $P(NMe_2)_3$

5.0 g (12.0 mMol) $N(Ph_2PNH)_2H$ wurden mit 1.95 g (12.0 mMol) $P(NMe_2)_3$ etwa 10 Min. auf 180° erhitzt. Es entwich Dimethylamin. Gegen Ende der Reaktion war eine dunkelbraune Schmelze entstanden, die beim Abkühlen glasartig erstarrte.

Ausbeute ca. 6.0 g.

Bei der Reaktion von $N(Ph_2PNH)_2H$ mit $P(NMe_2)_3$ entsteht ein Gemisch nichtidentifizierter polymerer Produkte. In den Spektren ist kein Anzeichen zu erkennen, daß ein Cyclophosphazan oder -phosphazen mitentsteht.

Versuch 105 Reaktion von Tosylamin mit $P(OPh)_3$

1.7 g (10.0 mMol) Tosylamin wurden mit 3.1 g (10.0 mMol) $P(OPh)_3$ 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim folgenden Erwärmen im Vakuum destillierte kein Phenol ab. Tosylamin setzt sich unter diesen Bedingungen mit $P(OPh)_3$ nicht um.

12 Reaktionen der wasserstoffsubstituierten Cyclotriphosphazene

12.1 Protonierung

Versuch 106 Reaktion von $MePH(NPh_2P)_2N$ mit HCl

500 mg (1.08 mMol) $MePH(NPh_2P)_2N$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde tropfenweise mit 7 ml 0.14m HCl in CH_2Cl_2 versetzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand gut mit Äther ausgewaschen. Farblose Plättchen vom Schmp. 240° Zers. Sintern ab 150°. Ausbeute 300 mg (56%).

$C_{25}H_{25}N_3P_3 \cdot Cl$ (495.9)	Ber.	C	60.55	H	5.08	N 8.47
	Gef.	C	59.80	H	5.21	N 8.55

$MePH(NPh_2P)_2N$ reagiert mit einem geringen Unterschuß einer verd. Lösung von HCl in CH_2Cl_2 unter Bildung von $MePH(NPh_2P)_2NHCl$

12.2 Methylierung

Versuch 107 Reaktion von $MePH(NPh_2P)_2N$ mit Methyljodid

800 mg (1.78 mMol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 2 ml Methyljodid in 10 ml CH_2Cl_2 wurden 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Der gelbliche feinkristalline Niederschlag wurde aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausbeute 850 mg (82%), Schmp. 233-236°, Zers. unter Braunfärbung.

$C_{26}H_{27}N_3P_3 \cdot J$ (601.4)	Ber.	C	51.93	H	4.53	N 6.99
	Gef.	C	51.47	H	4.62	N 6.92

$MePH(NPh_2P)_2N$ wird unter diesen Bedingungen am Phosphor unter Protonenwanderung zum $Me_2P(NPh_2P)_2NHJ$ methyliert.

13 Wasserstoffsubstituierte Phosphatriazine nach Syntheseweg e

Versuch 108 Umsetzung von $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ mit Phosphoniten

a) Kondensation mit $MeP(OPh)_2$

2.0 g (7.0 mMol) $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ wurden mit 1.62 g (7.0 mMol) $MeP(OPh)_2$ in 1 Stde. bei 0.2 Torr von 60 auf 120^0 erwärmt. Während dieser Zeit destillierte Phenol, gegen Ende der Umsetzung auch $MeP(OPh)_2$ über. Bei Zusatz von Pentan kristallisierte der Rückstand. Ausbeute 1.1 g. Im ^1H-NMR-Spektrum des Produktes erscheint eine Vielzahl Signale im Alkylbereich, dagegen fehlt das Signal eines PH-Protons. Im IR-Spektrum taucht keine PH-Bande auf. Auf eine Trennung des Produktgemisches wurde verzichtet.

b) Kondensation mit $P(OPh)_3$

2.4 g (8.4 mMol) $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ wurden mit 2.6 g (8.4 mMol) $P(OPh)_3$ 45 Min. im siedenden Wasserbad bei 0.2 Torr verschmolzen. Der ölige Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen des Filtrats blieb ein farbloses viskoses Öl zurück, das noch etwas $P(OPh)_3$ und Phenol enthielt. Es wurde nicht weiter gereinigt. Ausbeute 1.6 g. Im ^1H-NMR-Spektrum erscheint neben dem Multiplett der Phenylprotonen bei -7.25 ppm ein breites Singulett bei -3.00 ppm im Intensitätsverhältnis 25 : 6.5. Das ^{31}P-NMR-Spektrum enthält neben einem kleinen Signal bei -128.2 ppm ($P(OPh)_3$) zwei intensitätsgleiche Signale bei -29.9 und -26.5 ppm. In den Spektren fehlt jedes Anzeichen einer PH-Gruppe.

Bei der Kondensation von $Me_2NC(NH)NPh_2PNH_2$ mit $MeP(OPh)_2$ oder $P(OPh)_3$ entstehen unter diesen Bedingungen mehrere nichtidentifizierte Produkte, jedoch keine wasserstoffsubstituierten Diphosphatriazine.

Versuch 109 Darstellung von $MePH(NCNH_2)_2N$

3.3 g (32.5 mMol) Biguanid wurden mit 7.6 g (32.5 mMol) $MeP(OPh)_2$ bei 0.1 Torr in 30 Min. von 60 auf 170^0 erwärmt. Zurück blieb ein amorphes weißes Pulver. Ausbeute 4.5 g (95 %). Es wurde bei $200\text{-}220^0_{0.1}$ zu farblosen kleinen Nadeln sublimiert, Schmp. $189\text{-}202^0$.

$C_3H_8N_5P$ (145.1)	Ber.	C	24.83	H	5.56	N 48.27
	Gef.	C	27.17	H	5.58	N 45.85

Nach dem Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Aceton kristallisierten große sechseckige Plättchen und lange Nadeln vom Schmp. 172-174°. Die ber. Werte stimmen auf ein Dihydrat:

$C_3H_8N_5P \cdot 2H_2O$ (181.1)	Ber.	C	19.89	H	6.68	N 38.67
	Gef.	C	19.94	H	6.66	N 38.70

Bei der Kondensation von Biguanid mit $MeP(OPh)_2$ entsteht $MePH(NCNH_2)_2N$, das frei auch durch Sublimation nicht rein zu gewinnen ist. Beim Umkristallisieren aus Wasser fällt es in sehr reiner Form als Dihydrat an.
Das Wasser wird auch nach 5 Stdn. bei 50° und 0.1 Torr nicht abgegeben.

Versuch 110 Darstellung von 6-Amino-4-dimethylamino-2-methyl-2-hydro-phosphatriazin

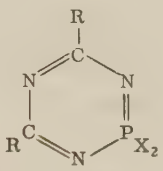
5.35 g (41.5 mMol) N.N-Dimethylbiguanid wurden mit 9.60 g (41.5 mMol) $MeP(OPh)_2$ bei 0.1 Torr in 1 Stde. von 40 auf 100° erhitzt. Der Rückstand destillierte bei $150^0_{0.1}$ als farbloses Öl, das beim Abkühlen glasartig erstarrte. Die Verbindung erweicht bei 40-50°. Ausbeute 2.1 g (30%).

$C_5H_{12}N_5P$ (173.2)	Ber.	C	34.68	H	6.99	N 40.45
	Gef.	C	37.22	H	6.94	N 39.45

Mol.-Gew. 173 massenspektrometrisch.
Bei der Kondensation von N.N-Dimethylbiguanid mit $MeP(OPh)_2$ entsteht das 6-Amino-4-dimethylamino-2-methyl-2-hydro-phosphatriazin, das auch bei mehrfacher Destillation noch etwa 3% Phenol enthält.

D. Zusammenfassung

1. Unter Heterocyclophosphazenen sollen Ringverbindungen verstanden werden, die neben der Phosphazengruppierung noch andere Ringglieder enthalten. Erste Vertreter dieser Verbindungsklasse sind erst während der letzten Jahre bekannt geworden. Repräsentativ sind die Di- und Monophospha-triazine,



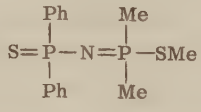
die zu den organischen Heterocyclen überleiten.
Hauptanliegen dieser Arbeit war es, an ihrem Beispiel Wege zum gezielten Aufbau von Hetero-cyclophosphazenen zu erkunden, am Phosphor organisch substituierte Phospha-triazine darzustellen und kennenzulernen.

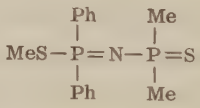
2. Als wesentliche Vorstufen für den Aufbau von Heterocyclophosphazenen erwiesen sich chlor- und aminofunktionelle Diphosphornitrid-Verbindungen. Ein allgemeiner Weg auch zu unsymmetrischen Vertretern führt über die Dithio-imidodiphosphinsäuren. Neu dargestellt wurden die Tetramethyl- und Dimethyl-diphenyl-Verbindung und deren Derivate:

$S{=}R_2P{-}NH{-}Me_2P{=}S$	R = Ph, Me
$Na[S{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{=}S]\ (R'OH)_n$	R = Ph, R' = Me, n = 1
	Me, R' = Me, n = 1
	Me, R' = H, n = 1, 2
$NH_4[S{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{=}S]$	R = Me
$Hg[S{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{=}S]_2$	R = Ph, Me
$Ni[S{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{=}S]_2\ (Pyridin)_n$	R = Ph, n = 0
	R = Me, n = 0, 1, 2
$S{=}R_2P{-}N{=}Me_2P{-}SMe$	R = Ph, Me
$MeS{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{=}S$	R = Ph
$[MeS{-}R_2P{=}N{-}Me_2P{-}SMe]X$	R = Ph, X = J
	Me, X = J, BPh_4

$[Cl\text{-}R_2P{=}N\text{-}Me_2P\text{-}Cl]Cl$	R = Ph, Me
$[Br\text{-}R_2P{=}N\text{-}Me_2P\text{-}Br]Br$	R = Me
$[H_2N\text{-}R_2P{=}N\text{-}Me_2P\text{-}NH_2]X$	R = Ph, X = Cl
	Me, X = Cl, BPh_4
$HN{=}R_2P\text{-}N{=}Me_2P\text{-}NH_2$	R = Ph, Me
$O{=}R_2P\text{-}N{=}Me_2P\text{-}OH$	R = Ph
$K[O\text{-}R_2P{=}N\text{-}Me_2P{=}O]$	R = Me
$S{=}R_2P\text{-}NH\text{-}Me_2P{=}O$	R = Ph
$MeS\text{-}R_2P{=}N\text{-}Me_2P{=}O$	R = Ph

Durch Einbeziehen der bekannten Tetraphenylverbindungen ließen sich eine Anzahl von Reihen aufstellen und daran vor allem kernresonanzspektroskopische Vergleiche ziehen und Regelmäßigkeiten aufzeigen. Ein interessantes Beispiel ist die Identifizierung der isomeren Verbindungen





die durch einen detaillierten ^{31}P-NMR-Vergleich ermöglicht wird.

Die angeführten Übergangsmetall-, ja sogar offenbar auch die Natrium-Verbindungen sind als Chelate neue Beispiele von Phosphazen-Heterocyclen.

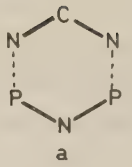
3. Nach einem einfachen Verfahren wurden Thiophosphinyl-amidine oder -guanidine leicht zugänglich, die über weitere Zwischenstufen das Guanylphosphazen als geeignete Cyclisierungskomponente mit PNC-Gerüst liefern:

$S{=}Ph_2P{-}N{=}RC{-}NH_2$ R = Me, NH_2, NMe_2

$[Br{-}Ph_2P{-}N{=}Me_2NC{-}NH_2]Br$

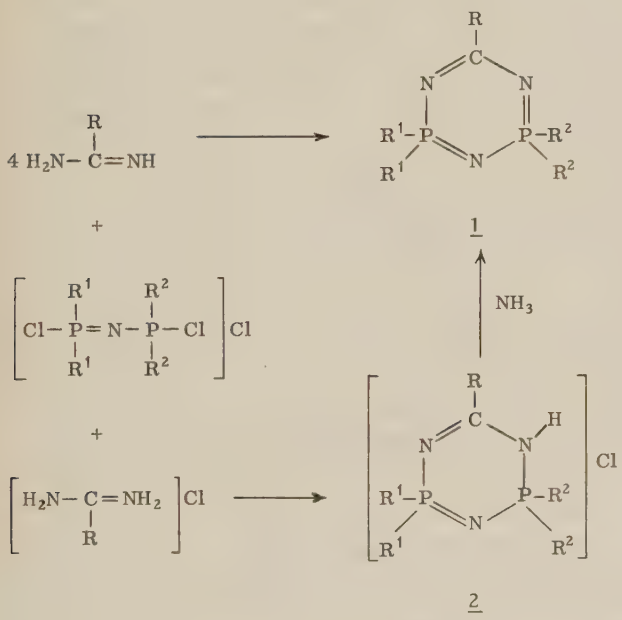
$[H_2N{-}Ph_2P{-}N{=}Me_2NC{-}NH_2]Br$

$HN{=}Ph_2P{-}N{=}Me_2NC{-}NH_2$



a

4. Die Synthese von Diphosphatriazinen nach dem Cyclokondensations-Schema a gelang in zwei Varianten:

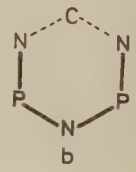


	R	R^1	R^2
1a	$PhCH_2$	Ph	Ph
1b	Ph	Ph	Ph
1c	NH_2	Ph	Ph
1d	NMe_2	Ph	Ph
1e	$PhCH_2$	Me	Me
1f	NMe_2	Me	Me
1g	Mc	Ph	Ph
1h	Me	Me	Me
1i	Me	Ph	Me

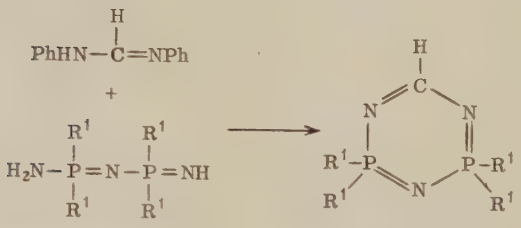
	R	R^1	R^2
2a	Me	Ph	Ph
2b	$PhCH_2$	Ph	Ph
2c	Ph	Ph	Ph
2d	Me	Me	Me
2e	Me	Ph	Me

Bei dem wirtschaftlicheren zweiten Weg der thermischen Kondensation äquimolarer Mengen von Amidinium-chlorid und Imidodiphosphinyl-trichloriden bleibt die HCl-Abspaltung auf der vorletzten Stufe stehen. Nur 2c geht beim Erwärmen im Vakuum unter Abgabe von Chlorwasserstoff in 1b über, alle anderen Diphosphatriazine wurden aus ihren Hydrochloriden durch Ammoniak freigesetzt. Die cyclische Struktur von 1 und 2 wird durch die ^{1}H- und ^{31}P-Kernresonanzspektren eindrucksvoll belegt. In den Hydrochloriden 2 ist die 1-Stellung protoniert; ein rascher Platzwechsel zwischen den beiden äquivalenten Positionen täuscht Symmetrie vor. Auch diese Verhältnisse wurden durch Kernresonanz geklärt.

5. Das Syntheseprinzip b ließ sich in der Kondensation von N.N'-Diphenylformamidin mit einem Amino-diphosphazen zu 6-unsubstituierten Diphosphatriazinen verwirklichen:



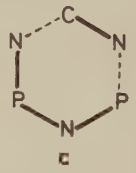
b



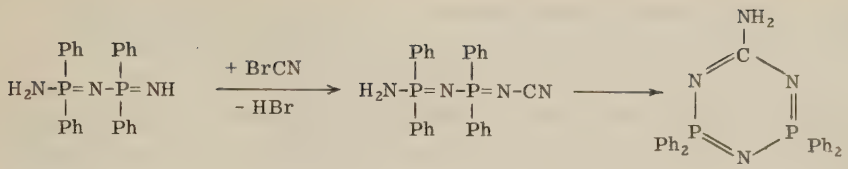
	R^1
1k	Ph
1l	Me

Die hier beobachtete Kopplungskonstante J_{PNCH} ist die höchste bislang beobachtete und deutet auf einen hohen π-Beitrag zum Bindungsgefüge im Diphosphatriazin hin.

6. Die Reaktion eines Amino-diphosphazenium-chlorids mit Nitrilen führt nicht nach dem Schema c zu Diphosphatriazinen, sondern zu Cyclophosphazenen. Dagegen entsteht aus einem Amino-diphosphazen und Bromcyan in zwei Stufen ein Diphosphatriazin:

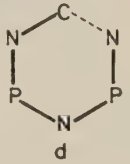


c



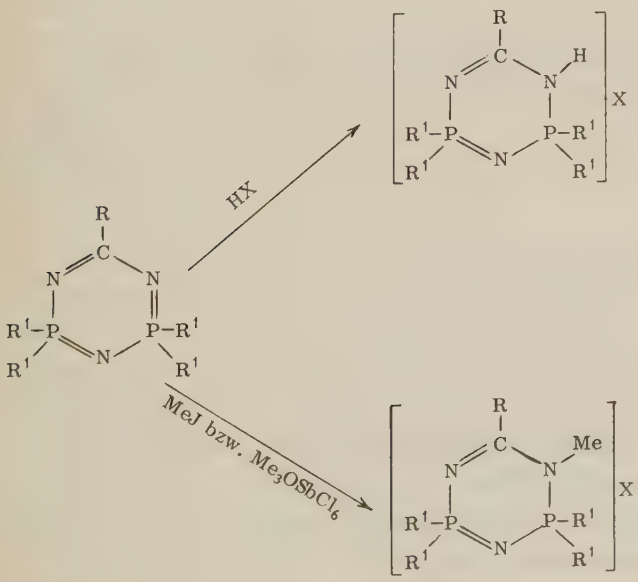
3 1c

Das Cyanamino-diphosphazen 3 stellt einen sehr stabilen Vertreter der bisher wenig untersuchten Cyan-phosphinimine dar. Beim Erhitzen cyclisiert es rasch und quantitativ zum isomeren Diphosphatriazin 1c. Dem vorgeschlagenen Mechanismus gemäß handelt es sich um eine Cycloaddition nach dem Schema d



d

7. Die Diphosphatriazine entsprechen in ihren Eigenschaften mehr den Cyclophosphazenen als den Triazinen. Bei der Thermolyse zersetzen sie sich langsam erst ab etwa 350° unter Bildung von Cyclophosphazenen. Wie die entsprechend substituierten Cyclophosphazene sind die Diphosphatriazine im neutralen und basischen Medium solvolysestabil. Mit Säuren bilden sie leicht Salze; mit Methylierungsmitteln entstehen 1-Methyl-diphosphatriazinium-Verbindungen;



R	R^1	X
Me	Ph	Cl
Ph	Ph	Cl
Me	Me	Cl
H	Ph	ClO_4
NMe_2	Ph	ClO_4
NMe_2	Me	ClO_4

R	R^1	X
Me	Ph	J
$PhCH_2$	Ph	J
H	Me	J
Me	Me	J
Me	Ph	$SbCl_6$
Ph	Ph	$SbCl_6$
NH_2	Ph	$SbCl_6$
NMe_2	Ph	$SbCl_6$

Die am Phosphor methylsubstituierten sind wie entsprechende cyclische oder offenkettige Phosphazene basischer und nucleophiler als die phenylsubstituierten.

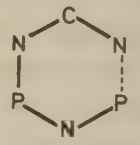
8. Die Protonierung führt zu einer spektroskopisch und chemisch erkennbaren Schwächung des Diphosphatriazin-Rings. Durch ein Nucleophil wird in einer kinetisch kontrollierten Alternative entweder das Diphosphatriazin freigesetzt oder unter Angriff am Phosphor der Ring geöffnet. Als Produkte der Hydrolyse, Alkoholyse bzw. weiteren Chlorwasserstoff-Addition ließen sich Imidodiphosphinyl-amidine (-guanidine) und ihre Derivate isolieren:

$O{=}Ph_2P{-}N{=}Ph_2P{-}N{=}RC{-}NH_2$ R = Me, NH_2

$[R'O{-}Ph_2P{-}N{=}Ph_2P{-}N{=}MeC{-}NH_2]X$ R' = Me, Et; X = Cl, $SbCl_6$, BPh_4

$[Cl{-}Ph_2P{=}N{-}Ph_2P{=}N{-}MeC{=}NH_2]Cl$

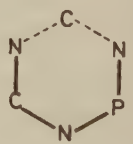
Das zuletzt genannte Chlorid wird durch Dimethylamin zum Diphosphatriazin 1g recyclisiert nach dem weiteren Schema f der Ringkondensation



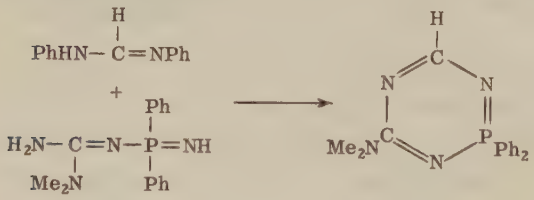
f

9. Die exocyclische Aminogruppe der 6-Amino-diphosphatriazine ist ähnlich reaktionsträge wie in Aminotriazinen. Mit Formaldehyd reagiert sie in einer Polykondensation unter Bildung eines zähen Harzes.

10. Das in Punkt 3 erwähnte Guanylphosphazen erlaubt die Übertragung des Syntheseprinzips b von Punkt 5 zur Darstellung eines Monophosphatriazins:

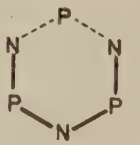


b

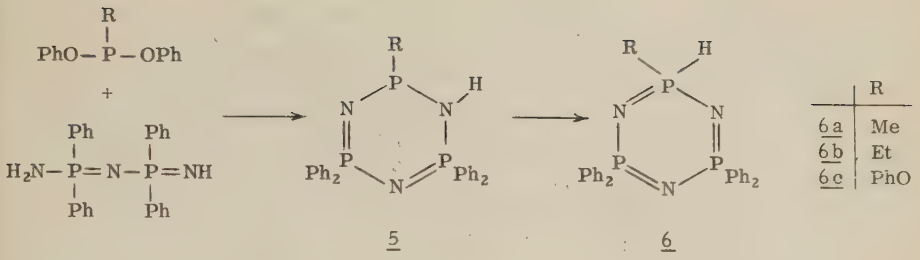


4

11. Beim Versuch, in Übertragung des Syntheseschemas b von Punkt 5 durch Einfügen von P(III) nach Schema e den Ring zu schließen, wurden anstelle der Cyclotriphosphazadiene 5 wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene 6 isoliert:



e



5 6

	R
6a	Me
6b	Et
6c	PhO

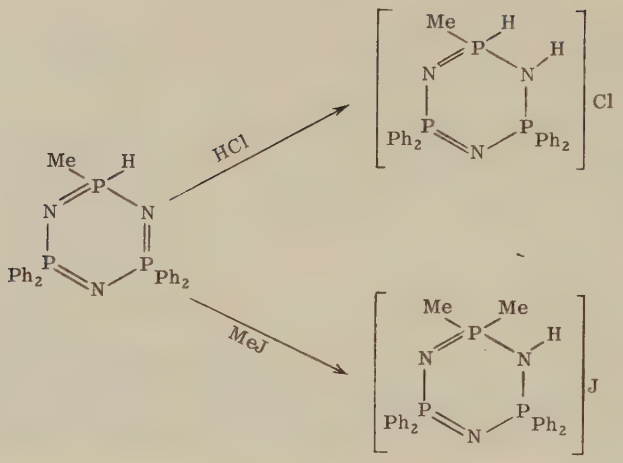
^1H- und ^{31}P-Kernresonanzspektroskopie ließen rasch und eindeutig zwischen den beiden Isomeren unterscheiden. Mit Hilfe einer neu aufgestellten empirischen Näherungsbeziehung zwischen Elektronegativitätssumme der Liganden und J_{PH} ließ sich sogar die Größe der Kopplung des Phosphazen-Phosphors mit dem direkt gebundenen Proton richtig voraussagen.

12. Das Phosphazan/Phosphazen-Gleichgewicht

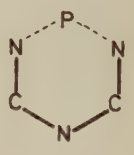
liegt in allen bekannten Fällen ausschließlich links; Versuche die Phosphazen-Form zu synthetisieren lieferten nur das Aminophosphin. Die im voranstehenden Punkt beschriebene NH ⟶ PH-Tautomerisierung ist die erste und einzige Ausnahme davon. Sie muß wohl in einem Energiegewinn bei der Ausbildung eines cyclischen Phosphazen-Bindungssystem ihre Ursache haben.
Die Verbindungen 6 sind naturgemäß auch die ersten am Phosphor Wasserstoff tragenden Cyclophosphazene.

13. Verbindungen 6 mit R = Me_2N darzustellen gelang nicht. Mit $Me_2NP(OPh)_2$ reagiert das Amino-diphosphazen zu 6c, mit $P(NMe_2)_3$ zu einem harzartigen Polymer.

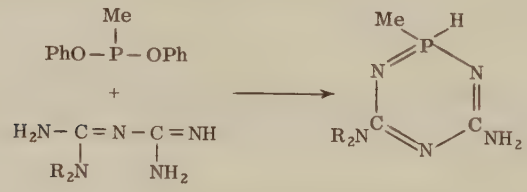
14. Die wasserstofftragenden Cyclophosphazene 6 sind wenig oxydationsempfindlich und addieren Chlorwasserstoff ohne Umlagerung in das Aminophosphin, während bei der Methylierung mit Methyljodid das Proton vom Phosphor zum Stickstoff wandert:



15. Anstelle eines Amino-diphosphazens (Punkt 11) gehen auch Biguanide eine cyclisierende Kondensation mit Phosphoniten nach dem Schema e ein. Man erhält wieder die PH-Tautomeren, Monophosphatriazine 7:



e



	R
7a	H
7b	Me

7

Mit der Synthese am Phosphor wasserstoffsubstituierter cyclischer Phosphazene ist über die ursprüngliche Zielsetzung hinaus ein neues Gebiet angeschnitten. Nachdem ihre Existenzfähigkeit feststeht, wird man versuchen, mehr Wasserstoff und auf anderen Wegen in Cyclophosphazene einzubringen. Die vorliegende Arbeit konnte Vorurteile beseitigen, die eingehenden Versuchen in dieser Richtung bisher im Wege standen.

Die weitere Bearbeitung sollte vor allem auch der nun schon 10 Jahre währenden Diskussion der Cyclophosphazen-π-Bindung und damit allgemein der π-Bindung zwischen tetrakoordinierten Atomen der zweiten Achterperiode und Liganden mit freien Elektronenpaaren neue Impulse geben.

E Literaturverzeichnis

1) J.C.Van de Grampel und A.Vos, Recueil Trav.chim. Pay-Bas 82, 246 (1963)

2) R.Appel, D.Hänssgen und B.Ross, Z.Naturforschg. 22b, 1354 (1967)

3) M.Becke-Goehring, K.Bayer und T.Mann, Z.anorg.allg.Chem. 346, 143 (1966)

4) R.A.Shaw und E.H.M.Ibrahim, Angew.Chem. 79, 575 (1967)

5) C.D.Schmulbach, Inorg.Chem. 5, 322 (1966)

6) R.Böhm, Dissertation München 1965

7) H.Groeger, Dissertation München 1967

8) A.Schmidpeter und H.Groeger, Chem.Ber. 100, 3979 (1967)

9) A.Schmidpeter und K.Stoll, Angew.Chem. 79, 242 (1967)

10) K.L.Paciorek und R.H.Kratzer, Inorg.Chem. 5, 538 (1966)

11) G.Märkl, Angew.Chem. 75, 859 (1963)

12) G.Märkl, Z.Naturforschg. 18b, 1136 (1963)

13) D.P.Craig, J.Chem.Soc. 1959, 997

14) D.P.Craig und K.A.R.Mitchell, J.Chem.Soc. 1965, 4682

15) M.J.S.Dewar, E.A.C.Lucken und M.A.Whitehead, J.Chem.Soc. 1960, 2423

16) G.I.Derkach, pers. Mitteilung

17) K.v.Kutschig, Monatshefte f.Chem. 9, 406 (1888)

18) F.v.Hemmelmayr, Monatshefte f.Chem. 26, 768 (1905)

19) H.Beyer, T.Pyl und H.Lemke, J.prakt.Chem. 16, 137 (1962)

20) G.I.Derkach, J.Gen.Chem. USSR 36, 2210 (1966)

21) M.J.S.Dewar und V.P.Kubba, J.Am.Chem.Soc. 82, 5685 (1960);
I.G.M.Campbell und J.K.Way, J.Chem.Soc. 1960, 5034

22) V.I.Shevchenko, P.P.Kornusha, N.D.Bodnarchuk und A.V.Kirsanov,
J.Gen.Chem. USSR 36, 743 (1966)

23) G.I.Derkach und M.V.Kolotilo, J.Gen.Chem. USSR 35, 1007 (1965);
G.I.Derkach, J.Gen.Chem. USSR 32, 3056 (1962)

24) R.Appel und D.Hänssgen, Angew.Chem. 79, 577 (1967)

25) A.Schmidpeter und H.Groeger, Chem.Ber. 100, 3216 (1967)

26) H.H.Sisler und S.F.Frazier, Inorg.Chem. 4, 1204 (1965)

27) E.Fluck und F.L.Goldmann, Chem.Ber. 96, 3091 (1963)

28) I.I.Bezman und J.H.Smalley, Chem. and Ind. 1960, 839

29) W.Kuchen, H.Buchwald, K.Strolenberg und J.Metten,
Liebigs Ann.Chem. 652, 28 (1962)

30) G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", J.Wiley and Sons Inc. New York 1950, S. 47

31) H.T.Searle, Proc.Chem. 1959, 7

32) A.J.Bilbo, Z.Naturforschg. 15b, 330 (1960)

33) E.Hafner, Zulassungsarbeit, Universität München 1967

34) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963
a) Bd. 12/1, S. 275
b) Bd. 12/1, S. 274
c) Bd. 12/1, S. 325
d) Bd. 12/2, S. 72
e) Bd. 12/2, S. 61
f) Bd. 8, S. 216

35) A.Schmidpeter und N.Schindler, unveröffentlicht.

36) M.Becke-Goehring, W.Haubold und H.P.Latscha, Z.anorg.allg.Chem. 333, 120 (1964)

37) R.Appel, W.Büchner und E.Guth, Liebigs Ann.Chem. 618, 53 (1958)

38) R.Appel und A.Hauss, Chem.Ber. 93, 405 (1960)

39) A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber. 101, 815 (1968)

40) A.Schmidpeter und H.Groeger, Z.anorg.allg.Chem. 345, 106 (1966)

41) A.Schmidpeter, H.Brecht und H.Groeger, Chem.Ber. 100, 3063 (1967)

42) A.Schmidpeter, H.Brecht und J.Ebeling, Chem.Ber., im Druck

43) H.Brecht, Dissertation München 1968

44) A.Schmidpeter und H.Brecht, Angew.Chem. 79, 946 (1967)

45) N.V.Sidgwick und F.M.Brewer, J.Chem.Soc. (London) 1925, 2379

46) M.L.Nielsen, pers.Mitteilung; vgl. M.L.Nielsen und J.V.Pustinger, J.Physic.Chem. 68, 152 (1964)

47) H.H.Sisler, H.S.Ahuja und N.L.Smith, Inorg.Chem. 1, 84 (1962)

48) H.Teichmann und G.Hilgetag, Angew.Chem. 79, 1077 (1967)

49) R.K.Harris, Canad.J.Chem. 42, 2275 (1964)

50) M.Becke-Goering und E.Fluck, Angew.Chem. 74, 382 (1962)

51) G.I.Derkach und A.V.Kirsanov, J.Gen.Chem.USSR, 32, 2221 (1962)

52) R.L.Shriner und F.W.Neumann, Chem.Reviews 35, 351 (1944)

53) J.C.Gage, J.Chem.Soc. (London) 1949, 221

54) A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber., im Druck

55) A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem. 79, 100 (1967) Angew.Chem.intern.Ed. 6, 87 (1967)

56) R.L.Shriner und F.W.Neumann, Chem.Reviews 35, 359 (1944)

57) A. Pinner "Die Imidoäther und ihre Derivate", Robert Oppenheim, Berlin 1892, S. 94

58) M. A. Gautier, Ann. Chim. Phys. XVII, 103 (1869)

59) E. C. Wagner, J. Org. Chem. 5, 133 (1940)

60) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. intern. Ed. 6, 565 (1967)

61) E. L. Hölljes und E. C. Wagner, J. Org. Chem. 9, 31 (1944)

62) F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Am. Chem. Soc. 86, 4506 (1964)

63) R. A. Mitch, J. Am. Chem. Soc. 89, 6297 (1967)

64) O. Glemser, E. Niecke und J. Stenzel, Angew. Chem. 79, 723 (1967)

65) A. Kreutzberger, Fortschritte chem. Forschg. 4, 273 (1963)

66) E. M. Smolin und R. Rapoport, "s-Triazines and Derivatives", Interscience Publishers 1959
a) S. 178
b) S. 148
c) S. 12
d) S. 258
e) S. 309

67) R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons und B. C. Smith, Chem. Reviews 1962, 247

68) A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck

69) H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964)

70) A. Schmidpeter und R. Böhm, Z. anorg. allg. Chem., im Druck

71) D. P. Craig, A. Macoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, J. Chem. Soc. 1954, 332

72) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 274, 34 (1953)

73) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954)

74) A. H. Cowley und R. P. Pinell, J. Am. Chem. Soc. 87, 4454 (1965)

75) D. Feakins, W. A. Last, N. Neemuchwala und R. A. Shaw, J. Chem. Soc. (London) 1965, 2804

76) A. Schmidpeter und K. Stoll, unveröffentlicht

77) vgl. z. B. H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967)

78) F. A. Bovey und G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc. 81, 2870 (1959)

79) T. Moeller und S. T. Kokalis, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 875 (1963)

80) B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernest, J. L. McClanahan, G. E. Ashby und R. G. Rice, Inorg. Chem. 4, 1538 (1965)

81) A. Schmidpeter und H. Brecht I. A. E. D. Hamburg

82) C. P-Nash und G. E. Maciel, J. Physic. Chem. 68, 832 (1964)

83) T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. 88, 5397 (1966)

84) D. Cook, Canad. J. Chem. 39, 2006 (1961); R. F. Evans und W. Kynaston, J. Chem. Soc. (London) 1962, 1005

85) D. Feakins, W. A. Last und R. A. Shaw, Chem. and Ind. 1962, 510; S. K. Ray und R. A. Shaw, Chem. and Ind. 1961, 1173

86) G. Allen, J. Dyson und N. L. Paddock, Chem. and Ind. 1964, 1832

87) H. Bode und R. Thamer, Chem. Ber. 76, 121 (1943)

88) F. Klages, "Einführung in die organische Chemie", Walter de Gruyter, Berlin 1961, S. 294

89) A. Burger und E. Hornbaker, J. Am. Chem. Soc. 75, 4579 (1953)

90) K. Pilgram und F. Korte, Tetrahedron 19, 137 (1963)

91) H. H. Sisler und N. L. Smith, J. Org. Chem. 26, 4733 (1961)

92) E. Uhing, K. Rattenbury und A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc. 83, 2299 (1961)

93) M. Wieber und J. Otto, Chem. Ber. 100, 974 (1967)

94) W. McFarlane, Chem. Comm. 1967, 58

95) K. L. Paciorek und R. H. Kratzer, J. Org. Chem. 31, 2426 (1966)

96) N. P. Grechkin und R. N. Khamitov, Bul. Acad. Sc. USSR 1967, 172

97) H. Nöth und L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967)

98) O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und K. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967)

99) O. J. Scherer und G. Schieder, Angew. Chem. 80, 83 (1968)

100) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921)

101) O. Schmitz-Du Mont und W. Jansen, Angew. Chem. 80, 399 (1968)

102) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. Intern. Ed. 7, 209 (1968)

103) W. A. Yenkins und D. M. Yost, J. Chem. Phys. 20, 538 (1952)

104) L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 120 (1964)

105) L. Gattermann und T. Wieland, "Die Praxis des organischen Chemikers" Walter de Gruyter, Berlin 1962, S. 234

106) I. N. Zhmurova, I. Y. Voitsekhovskaya und A. V. Kirsanov, J. Gen. Chem. USSR 29, 2052 (1959)

107) P. Oxley, D. A. Peak und W. F. Short, J. Chem. Soc. (London) 1948, 1618

108) H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. 96, 1308 (1963)

Lebenslauf

Am 20. August 1942 wurde ich als Sohn des Reichsbahnoberamtmanns Kurt Ebeling und seiner Ehefrau Margarete geb. Freise in München geboren.

Nach vierjährigem Volksschulbesuch in München trat ich 1952 in die Gisela-Oberrealschule (jetzt Gisela-Gymnasium) München ein, an der ich im Juni 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich mein Chemiestudium an der Universität München, an der ich im November 1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit Januar 1966 war ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München mit der Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Seit November 1966 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle in der Betreuung des präparativen Praktikums für Chemiker tätig.